

Helena Maria Gonçalves Correia

**TEORIA DE PROCESSOS EM MATERIAIS
ORGÂNICOS E BIOLÓGICOS**

DISSERTAÇÃO PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS
Trabalho efectuado sob a orientação da Prof. Marta Ramos

UNIVERSIDADE DO MINHO
Braga, Maio de 2007

Aos meus anjos.

Conteúdo

Conteúdo	vii
Agradecimentos	ix
Prefácio	xi
Resumo	xv
Abstract	xvii
Unidades e factores de conversão	xix
Lista de Constantes Físicas	xix
Designação das abreviaturas utilizadas	xx
Lista das Figuras	xxvi
Lista das Tabelas	xliv
1 Introdução	1
2 Métodos de cálculo e aplicações computacionais	7
2.1 Cálculo das propriedades de sistemas moleculares	9
2.1.1 Estrutura electrónica das moléculas	12
2.1.2 Determinação da geometria molecular	21
2.1.3 Energia de ionização, afinidade electrónica e potencial químico	23
2.1.4 Análise da população electrónica	25
2.1.5 Momento dipolar eléctrico	26
2.1.6 Polarizabilidade eléctrica	27
2.1.7 Probabilidades de transição electrónica	28
2.1.8 Análise vibracional e cálculo dos espectros de absorção na região do infravermelho	30
2.1.9 As aplicações computacionais: CHEMOS e HyperChem	33
2.2 Método de simulação do transporte de electrões e lacunas em filmes poliméricos	35
2.2.1 A construção das redes poliméricas	35
2.2.2 As regras utilizadas para a injeção e transporte de carga	37
3 Processos de injeção e transporte de carga à escala molecular	41
3.1 Efeito de substituintes no PPV	43
3.1.1 Geometria molecular otimizada	44
3.1.2 Análise da energia interna	46
3.1.3 Distribuição de carga	47

3.1.3.1	Átomos do esqueleto da cadeia	51
3.1.3.2	Átomos dos grupos substituintes	54
3.1.4	Defeitos estruturais induzidos pela injeção de carga	57
3.1.5	Energia de ionização e afinidade electrónica	59
3.1.6	Mobilidade da carga injectada	61
3.2	Efeito da quebra de conjugação na mobilidade de carga	67
3.2.1	Geometria inicial otimizada	67
3.2.2	Defeitos induzidos pela injeção de carga	68
3.2.3	Efeito do comprimento de conjugação na mobilidade de carga	70
3.2.4	Efeito da torção dos segmentos conjugados na mobilidade de carga intramolecular	71
3.3	Efeito da simetria em moléculas orgânicas conjugadas	74
3.3.1	Geometria molecular otimizada	75
3.3.2	Transferência electrónica no sistema metal–molécula–metal	76
3.3.3	Varição temporal da dimerização e distribuição de carga na molécula	78
3.3.4	Evolução temporal da carga dos átomos dos eléctrodos	80
3.4	Efeito da estrutura e das bases no ADN	85
3.4.1	Geometria molecular otimizada	85
3.4.2	Análise da energia interna	89
3.4.3	Distribuição da carga injectada	89
3.4.4	Energia de ionização, afinidade electrónica e potencial químico	92
3.4.5	Efeito do campo eléctrico aplicado na carga injectada	95
3.5	Conclusões	102
4	Processos electrónicos em díodos poliméricos semicondutores	105
4.1	Parâmetros do modelo mesoscópico e condições de simulação	107
4.2	Eficiência de corrente	111
4.3	Influência do armazenamento de carga	114
4.4	Eficiência de recombinação e sua distribuição espacial	116
4.5	Conclusões	120
5	Processos optoelectrónicos à escala molecular	121
5.1	Defeitos estruturais induzidos pela formação dos excitões	123
5.2	Efeito do comprimento da molécula	129
5.2.1	Energia de luminescência	129
5.2.2	Probabilidade de emissão de fótons	130
5.3	Efeito da torção de segmentos planos	132
5.3.1	Energia de luminescência	132
5.3.2	Probabilidade de emissão de fótons	136
5.4	Conclusões	138
6	Processos em cadeias poliméricas piezoeléctricas	141
6.1	Estruturas moleculares estudadas	143
6.2	Momento dipolar eléctrico permanente e polarizabilidade eléctrica	146

6.2.1	Efeito do comprimento da cadeia	146
6.2.2	Influência da presença de monómeros invertidos	149
6.3	Transformações moleculares induzidas por campos eléctricos e/ou deformações mecânicas	150
6.3.1	Transformações induzidas em cadeias de beta-PVDF por campo eléctricos	151
6.3.1.1	Cadeias sem defeitos estruturais	151
6.3.1.2	Cadeias com monómeros invertidos	153
6.3.2	Transformações moleculares no alfa-PVDF	154
6.4	O efeito de monómeros invertidos nos espectros de infravermelho do PVDF	160
6.5	Conclusões	167
7	Perspectivas de trabalho futuro	169
7.1	Processos à escala molecular	169
7.2	Processos à escala mesoscópica	170
	Bibliografia	173

Agradecimentos

Nestes últimos 4 anos saboreei a experiência de voltar a ser estudante a tempo inteiro, com outra responsabilidade imposta pela idade e com a consciência que serei eternamente uma aprendiz. Muitos foram aqueles, talvez até sem saberem, que me ajudaram neste percurso, mesmo quando me viravam as costas. Mas não posso deixar de agradecer a quem caminhou ao meu lado. Já houve quem dissesse que uma pessoa é feliz pelos amigos que tem. Neste sentido, a minha fortuna não poderia ser maior.

O meu primeiro agradecimento muito especial e carinhoso vai para a Professora Marta Ramos, que sempre me ajudou como orientadora e amiga, contribuindo para o meu crescimento pessoal, humano e intelectual. Obrigada pela disponibilidade, pela partilha, mas principalmente pela paciência.

Obrigada, Ana Célia pela tua sapiência e humildade. Apesar de estares fisicamente longe, neste último ano, és e serás sempre a minha voz de consciência. Sem o teu olho clínico e crítico, mas acima de tudo incentivador, não teria chegado onde cheguei.

Obrigada, Hélder pelo companheirismo e pelo tempo que gastaste na leitura atenta desta Tese e de tantos outros documentos.

Obrigada, grande João a quem carinhosamente chamo o "BOFH" (Bastard Operator From Hell). De maldito nada tens e seria um inferno não te ter como administrador da nossa rede de computadores.

Obrigada à grande família Vila-Chã pelos bons momentos de refúgio na Casa do Rego. Vocês são a minha segunda família. A ti Zé Pedro, o grande campeão da tolerância e paz, o meu muito obrigada por me ensinares a ser e a sentir a melhor madrinha do mundo.

Quero também agradecer à minha família, em particular aos meus pais e à minha linda sobrinha Tati, e a tantos outros que contribuíram para o meu cresci-

mento.

I would like to express my gratitude to Professor Marshall Stoneham ("my scientific grandfather") for the scientific challenges, helpful discussions and above all for his encouragement.

Agradeço ao Grupo de Física Computacional e Teórica (GFCT), do Centro de Física da Universidade do Minho, que me disponibilizou o equipamento informático necessário à realização desta Tese e me proporcionou um bom ambiente de trabalho.

Gostaria também de agradecer à Fundação Calouste Gulbenkian, à Fundação Luso-Americana, à Phantoms Foundation e à organização do III Congresso Ibérico de Espectroscopia pelos subsídios que me atribuíram, permitindo assim a minha participação em várias conferências internacionais.

Agradeço ao Ministério da Educação por me ter dispensado do serviço docente e concedido uma *Equiparação a Bolseiro sem vencimento*, durante 4 anos, sem a qual não teria sido possível a realização, a tempo integral, dos trabalhos conducentes à apresentação desta Tese.

Por último, o meu muito obrigada à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela concessão da Bolsa de Doutoramento (SFRH/BD/11231/2002), que me permitiram a minha sobrevivência durante estes 4 anos, e pelos financiamentos que me ajudaram a ir a conferências e a realizar estágios, contribuindo assim para o meu crescimento científico.

Braga, Portugal
Maio de 2007.

Helena Correia

Prefácio

O trabalho descrito nesta tese foi efectuado no Departamento e Centro de Física da Universidade do Minho, Portugal, integrado no Grupo de Física Computacional e Teórica (GFCT).

Os resultados que constam nesta tese já foram publicados nos seguintes artigos:

- Helena M. G. Correia, Marta M. D. Ramos, "Modeling Charge Transport Properties of Cyano-Substituted PPV", *Materials Science and Engineering C*, 23, 773-777 (2003).

- Marta M. D. Ramos, Helena M. G. Correia, R. Mendes Ribeiro, A. M. Stoneham, "Mesoscopic Modelling of Bipolar Charge Evolution in CN-PPV LEDs", *Synthetic Metals*, 147, 281-286 (2004).

- Helena M. G. Correia, Marta M. D. Ramos, "Intra-Molecular Properties of DMeOPPV Studied by Quantum Molecular Dynamics", *Computational Materials Science*, 33, 218-223 (2005).

- Helena M. G. Correia, Marta M. D. Ramos, "Quantum Modelling of Poly (vinylidene fluoride) (PVDF)", *Computational Materials Science*, 33, 224-229 (2005).

- Marta M. D. Ramos, Helena M. G. Correia, S. Lanceros-Méndez, "Atomistic Modelling of Processes Involved in Poling of PVDF", *Computational Materials Science*, 33, 230-236 (2005).

- Marta M. D. Ramos, Helena M. G. Correia, "Quantum Modelling of Photo-Excited Processes", *Applied Surface Science*, 248, 450-454 (2005).

- Helena M. G. Correia, Marta M. D. Ramos, "Computer Simulation of Electron Transfer in Molecular Devices", *Materials Science and Engineering C*, 25, 682-686 (2005).

- Marta M. D. Ramos, Helena M. G. Correia, "Modelling the Effects of Molecular Arrangements in Polymer LEDs", *J. Phys.: Condens. Matter*, 18, S429-S438 (2006).
- Helena M. G. Correia, Hélder M. C. Barbosa, Marta M. D. Ramos, "Modelling the Effect of Nonplanarity on Luminescence Energy of Conjugated Polymers", *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352, 1691-1694 (2006).
- Helena M. G. Correia, Marta M. D. Ramos, "Modelling Molecular Transformations in Ferroelectric Polymers Induced by Mechanical and Electrical Means", *Ferroelectrics*, 338, 179-184 (2006).
- Helena M. G. Correia, Marta M. D. Ramos, "What Can We Learn From Vibrational Calculations of Defective Polymers Chains?", *Ferroelectrics*, 338, 185-191 (2006).
- Helena M. G. Correia, Marta M. D. Ramos, "Modelling the Effect of Nonplanarity on Charge Transport Along Conjugated Polymer Chains", *Materials Science and Engineering C*, in print (2007).
- Helena M. G. Correia, Marta M. D. Ramos, "Theoretical Study of Electric Field-Dependent Polaron-type Mobility in Conjugated Polymers", *J. Mater Sci: Mater Electron*, in print (2007).

Antes e durante a realização dos trabalhos de investigação conducentes à apresentação desta Tese, foram ainda obtidos outros resultados que não estão nela incluídos, mas apenas se encontram referenciados. Estes resultados encontram-se publicados nos seguintes artigos:

- A. M. Stoneham, Marta M. D. Ramos, A. M. Almeida, Helena M. G. Correia, R. M. Ribeiro, H. Ness, A. J. Fisher, "Understanding Electron Flow in Conducting Polymer Films: Injection, Mobility, Recombination and Mesostructure", *J. Phys.: Condens. Matter*, 14, 9877-9898 (2002).
- A. M. Almeida, M. M. D. Ramos, H. G. Correia, "Change Mobility in Conjugated Polymer Molecules", *Computational Materials Science*, 27, 128-132 (2003).
- R. Mendes Ribeiro, Marta M. D. Ramos, A. M. Almeida, Helena M. G. Correia, Jaime Silva, A. M. Stoneham, "Mesoscopic Study of the Electronic Properties of Thin Polymer Films", *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 744, 549-554 (2003).

- Marta M. D. Ramos, A. M. Almeida, Helena M. G. Correia, R. Mendes Ribeiro, A. M. Stoneham, "Effect of Molecular Properties on the Performance of Polymer Light-Emitting Diodes", *Applied Surface Science*, 238, 438-443 (2004).
- Marta M. D. Ramos, Helena M. G. Correia, "Modelling the Effects of Mesostucture on Electronic Applications of Polymer Thin Layers, *Thin Solid Films*, 495, 394-397 (2006).
- Marta M. D. Ramos, Helena M. G. Correia, Hugo Carmo, "The Influence of Material Density on Bipolar Charge Transport in Polymer-Based Electronic Applications", *Materials Science Forum*, 514-516, 882-886 (2006).
- Marta M. D. Ramos, Helena M. G. Correia, "Effects of Electric Field and Charge Distribution on Nanoelectronic Processes Involving Conducting Polymers", *Materials Science and Engineering C*, 26, 1002-1006 (2006).

Este trabalho fez parte do projecto de investigação POCTI/CTM/41574/2001, aprovado pela Fundação para a Ciência e a Tecnologia (FCT) e suportado pelo Fundo Comunitário Europeu FEDER.

Resumo

Teoria de processos em sistemas orgânicos e biológicos

Os processos electrónicos de injeção, transferência e recombinação de carga em materiais orgânicos e biológicos são muito importantes, quer em contextos tecnológicos quer em contextos biológicos. No entanto, estes processos são ainda pouco conhecidos, o que limita a nossa capacidade de compreender o funcionamento desses sistemas. Neste trabalho é apresentado um estudo teórico, às escalas atomística e mesoscópica, sobre alguns processos que ocorrem em materiais orgânicos e biológicos electroactivos, com potencialidades de aplicação em dispositivos moleculares como, por exemplo, díodos, transístores e actuadores.

Os processos intramoleculares, relacionados com a injeção e transferência de carga em moléculas orgânicas conjugadas (com ou sem polimerização) e biológicas, a electroluminescência em moléculas poliméricas conjugadas e os efeitos de aplicação de campos eléctricos e/ou deformações mecânicas em moléculas poliméricas piezoeléctricas, foram estudados usando um método de dinâmica molecular quântica autoconcente. Os resultados obtidos, a nível atomístico, permitiram não só explicar alguns resultados experimentais publicados na literatura, mas também forneceram informações sobre as propriedades moleculares destes materiais, que são necessárias para uma descrição do seu comportamento à escala mesoscópica e impossíveis de obter experimentalmente.

Os efeitos das propriedades moleculares e do arranjo espacial das moléculas no transporte de carga bipolar em díodos poliméricos semicondutores foram estudados utilizando modelos à escala mesoscópica, que incluem os resultados atomísticos relacionados com o transporte intramolecular e intermolecular de electrões e lacunas. Estes estudos permitiram identificar a influência das propriedades moleculares e da orientação das moléculas no funcionamento de díodos poliméricos electroluminescentes, bem como sugerir estratégias para o aumento da eficiência destes dispositivos.

Abstract

Theory of processes in organic and biological systems

Electronic processes such as charge injection, transfer and recombination are very important in both biological and technological contexts. Despite their importance, many of these processes in organic and biological materials are not well understood. In this work a theoretical study is presented, both at atomistic and mesoscopic scale, concerning some processes that occur in electroactive organic and biological materials, which have the potential to be applied in molecular devices such as diodes, transistors and actuators.

The intramolecular processes, related with charge injection and transfer through biological and conjugated organic molecules (with and without polymerization), electroluminescence in conjugated polymeric molecules and the effect of applied electric fields and/or mechanical stretching on piezoelectric polymeric molecules, were studied using a self-consistent quantum molecular dynamics method. The results obtained, at atomistic level, allowed not only to explain some experimental results published in the literature but also provided information concerning the molecular properties of these materials, that are needed for a description of their behaviour at mesoscopic scale and are impossible to obtain experimentally.

The effects of molecular properties and the spatial molecular arrangements on bipolar charge transport through semiconducting polymer diodes were studied using mesoscopic models, taking into account the atomistic results concerning both intramolecular and intermolecular transport of electrons and holes. These studies allowed us to identify the influence of molecular properties and molecular alignment on the functioning of electroluminescent polymer diodes, as well as to suggest viable strategies to improve the efficiency of these devices.

Unidades e factores de conversão

Nome	Símbolo	Valor	Unidade
Unidade atómica (energia)	<i>u.at.</i>	27.2116	eV
Unidade atómica (comprimento)	<i>u.at.</i>	0.52918	Å
Unidade atómica (força)	<i>u.at.</i>	8.24×10^{-8}	N
Unidade atómica (tempo)	<i>u.at.</i>	2.41888×10^{-17}	s
Debye	<i>D</i>	3.335640×10^{-30}	<i>C.m</i>
Electrão-volt	<i>eV</i>	$1.60217733 \times 10^{-19}$	J
Angstrom	Å	10^{-10}	m
Hartree	$Hartree = \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2}$	4.35981×10^{-18}	J

Múltiplos e submúltiplos decimais das unidades

Factor multiplicador	Prefixo	Símbolo
10^{24}	yota	Y
10^{21}	zeta	Z
10^{18}	exa	E
10^{15}	peta	P
10^{12}	tera	T
10^9	giga	G
10^6	mega	M
10^3	quilo	k
10^2	hecto	h
10^1	deca	da
10^0	-	-
10^{-1}	deci	d
10^{-2}	centi	c
10^{-3}	mili	m
10^{-6}	micro	μ
10^{-9}	nano	n
10^{-12}	pico	p
10^{-15}	fento	f
10^{-18}	ato	a
10^{-21}	zepto	z
10^{-24}	yocto	y

Lista de Constantes Físicas

Nome	Símbolo	Valor	Unidade
Número π	π	3.14159265358979323846	
Número e	e	2.71828182845904523536	
Carga elementar (electrão)	e	$1.60217733 \times 10^{-19}$	C
Constante hiperfina	$\alpha = e^2/(2hc\epsilon_0)$	1/137.039	
Velocidade da luz no vácuo	c	2.99792458×10^8	ms ⁻¹
Permitividade do vácuo	ϵ_0	8.854187×10^{-12}	Fm ⁻¹
Permeabilidade do vácuo	μ_0	$4\pi \times 10^{-7}$	Hm ⁻¹
Constante de Coulomb	$k_0 = 1/(4\pi\epsilon_0)$	8.9876×10^9	Nm ² C ⁻²
Constante de Planck	h	$6.6260755 \times 10^{-34}$	Js
Constante de Dirac	$\hbar = h/(2\pi)$	$1.0545727 \times 10^{-34}$	Js
Magnetão de Bohr	$\mu_B = e\hbar/(2m_e)$	9.2741×10^{-24}	Am ²
Magnetão nuclear	μ_N	5.0508×10^{-27}	JT ⁻¹
Raio de Bohr	a_0	0.52918	Å
Constante de Rydberg	Ry	13.595	eV
Comprimento de onda Compton (electrão)	$\lambda_{Ce} = h/(m_e c)$	2.2463×10^{-12}	m
Comprimento de onda Compton (protão)	$\lambda_{Cp} = h/(m_p c)$	1.3214×10^{-15}	m
Massa reduzida do átomo de hidrogénio	μ_H	$9.1045755 \times 10^{-31}$	kg
Constante dos gases perfeitos	R	8.31441	Jmol ⁻¹ K ⁻¹
Constante de Avogadro	N_A	6.0221367×10^{23}	mol ⁻¹
Constante de Boltzmann	$k_B = R/N_A$	1.380658×10^{-23}	JK ⁻¹
Massa própria do electrão	m_e	$9.1093897 \times 10^{-31}$	kg
Massa própria do protão	m_p	$1.6726231 \times 10^{-27}$	kg
Massa própria do neutrão	m_n	1.674954×10^{-27}	kg
Unidade de massa atómica	$u.m.a. = \frac{1}{12}m(^{12}_6C)$	$1.6605656 \times 10^{-27}$	kg

Designação das abreviaturas utilizadas

Abreviatura	Designação
PDA	polidiacetileno
PPV	poli(para-fenileno vinileno)
2-CN-PPV	poli(2-ciano para-fenileno vinileno)
7-CN-PPV	poli(7-ciano para-fenileno vinileno)
8-CN-PPV	poli(8-ciano para-fenileno vinileno)
DMeO-PPV	poli(2,5-dimetoxi para-fenileno vinileno)
MEH-PPV	poli[2-metoxi-5-(2'-etil hexoxi)-1,4-fenileno vinileno]
Molécula simétrica	9,10-Bis[(2'-para-mercaptofenil)-etil]-antraceno]
Molécula assimétrica	1,4-Bis[(2'-para-mercaptofenil)-etil]-2-acetil-amino-5-nitro-benzeno]
ADN	ácido desoxirribonucléico
PVDF	poli(flúoreto de vinilideno)
α -PVDF	conformação alfa do poli(flúoreto de vinilideno)
β -PVDF	conformação beta do poli(flúoreto de vinilideno)
PEDOT:PSS	poli(3,4-etilenodioxitiofeno)-poli(estirenosulfonato)
LiF	fluoreto de lítio
LEDs	díodos electroluminescentes
PLEDs	díodos emissores de luz poliméricos
OLEDs	díodos emissores de luz orgânicos
HOMO	orbital molecular de maior energia ocupada
LUMO	orbital molecular de menor energia não ocupada
CNDO	<i>Complete Neglect of Differential Overlap</i>
LCAO	<i>Linear Combination of Atomic Orbitals</i>
STM	<i>Scanning Tunnelling Microscope</i>
VEH	<i>Valence Effective Hamiltonian</i>
DFT	<i>Density Functional Theory</i>
INDO/SCI	<i>Intermediate neglect of differential overlap/single-configuration interaction</i>
C	símbolo químico do carbono
F	símbolo químico do flúor
H	símbolo químico do hidrogénio
Na	símbolo químico do sódio
N	símbolo químico do azoto
O	símbolo químico do oxigénio
P	símbolo químico do fósforo
S	símbolo químico do enxofre
Au	símbolo químico do ouro
Ti	símbolo químico do titânio
M. Inv.	monómero invertido
mon.	monómero

Designação das abreviaturas utilizadas (continuação)

Abreviatura	Designação
d_n	dimerização
d	distância
\vec{E}	campo eléctrico aplicado
E_{ext}	intensidade do campo eléctrico
E	energia
E_H	energia livre de Helmholtz
E_F	energia de Fermi
Q	carga eléctrica
U	diferença de potencial
t	tempo
Δt	intervalo de tempo
v	velocidade
T	temperatura absoluta
S	entropia
v_i^A	componente da velocidade do núcleo do átomo A na direcção de q_i^A
∇_i^2	laplaciano do electrão i ($\nabla_i^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2}$)
N	número de electrões
M	número de núcleos
Z_A (ou B)	número atómico do átomo A (ou B)
Z_A^V (ou B)	número de electrões de valência do átomo A (ou B)
M_A (ou B)	massa do átomo A (ou B)
m_A^n	massa do núcleo do átomo A
\vec{r}_i (ou j)	vector de posição do electrão i (ou j)
\vec{R}_A (ou B)	vector de posição do núcleo do átomo A (ou B)
Ψ	função de onda
Ψ_{elec}	função de onda electrónica
Ψ_{elec}^f	função de onda electrónica do estado fundamental singuleto
Ψ_{elec}^i	função de onda electrónica do estado singuleto de mais baixa energia
E_i	energia da orbital molecular ψ_i
E_{int}	energia interna do sistema molecular
E_{elec}	energia electrónica do sistema molecular
E_{elec}^f	energia electrónica do sistema molecular no estado fundamental singuleto
E_{elec}^i	energia electrónica do sistema molecular no estado singuleto de mais baixa energia
V_{nn}	energia potencial resultante da repulsão internuclear

Designação das abreviaturas utilizadas (continuação)

Abreviatura	Designação
\hat{H}	operador Hamiltoniano do sistema molecular
\hat{H}_{elec}	operador Hamiltoniano electrónico
\hat{T}_n	operador energia cinética dos núcleos
\hat{T}_e	operador energia cinética dos electrões
\hat{V}_{nn}	operador da energia potencial correspondente às repulsões internucleares
\hat{V}_{ee}	operador da energia potencial de repulsão interelectrónica
\hat{V}_{ne}	operador relativo às atracções núcleo-electrão
$\hat{h}(i)$	representa o hamiltoniano de cada electrão i no campo dos núcleos
$\hat{g}(i, j)$	operador correspondente às repulsões entre os electrões i e j
\hat{F}	operador de Fock
$\psi_i(j, k \text{ ou } p)(\vec{r} \sigma)$	orbital- <i>spin</i> ou orbital molecular $i(j, k \text{ ou } p)$
$\chi_i(\vec{r})$	componente espacial da orbital- <i>spin</i> i
$\phi_{\mu, (\nu, \lambda \text{ ou } \rho)}$	orbitais atómicas
ϕ_{μ}^*	conjugado da orbital atómica ϕ_{μ}
α	função própria dos operadores de <i>spin</i> correspondente ao $m_s = +1/2$
β	função própria dos operadores de <i>spin</i> correspondente ao $m_s = -1/2$
ς	função de <i>spin</i> α ou β
$C_{\mu i}$	coeficiente da orbital atómica ϕ_{μ} na orbital molecular χ_i
$C_{\lambda i}^*$	conjugado do coeficiente $C_{\lambda i}$
n	número quântico principal
l	número quântico azimutal
m	número quântico magnético
ζ	expoente do factor radial da orbital
Y_{lm}	funções harmónicas esféricas reais
$S_{\mu\nu}$	integral de sobreposição das orbitais atómicas ϕ_{μ} e ϕ_{ν}
$F_{\mu\nu}$	elementos da matriz associada ao \hat{F}
$d\tau$	elemento genérico de volume
x, y, z	coordenadas cartesianas
r, θ, φ	coordenadas polares esféricas

Designação das abreviaturas utilizadas (continuação)

Abreviatura	Designação
$H_{\mu\nu}$	elemento da matriz correspondente ao hamiltoniano $h(i)$ respeitante às orbitais atómicas
$P_{\lambda\rho}$	elemento da matriz densidade electrónica do sistema molecular
J_{ij}	integrais de Coulomb
K_{ij}	integrais de permuta
$\delta_{\mu\nu}$	delta de Kronecker (= 0 se $\mu \neq \nu$ e = 1 se $\mu = \nu$)
γ_{AB}	valor do integral de Coulomb que representa a repulsão electrostática média entre qualquer electrão do átomo A e qualquer electrão do átomo B
γ_{AA}	valor do integral de Coulomb que representa a repulsão electrostática média entre dois electrões do átomo A
β_A (ou B)	parâmetro empírico de ligação do átomos A (ou B)
β_{AB}	parâmetro empírico dependente da natureza dos átomos A e B
$U_{\mu\mu}$	representa a energia de um electrão que ocupa a orbital atómica ϕ_μ no campo do ião não polarizável a que esta orbital pertence
P_{AA} (ou BB)	população electrónica do átomo A (ou B)
f_i^A	força que actua no núcleo do átomo A
q_i^A	coordenada espacial generalizada do núcleo do átomo A
ε	parâmetro de amortecimento
A	afinidade electrónica
A_n	afinidade electrónica de ordem n
A_μ	afinidade electrónica correspondente à orbital atómica ϕ_μ
I	energia de ionização
I_n	energia de ionização de ordem n
I_μ	energia de ionização correspondente à orbital atómica ϕ_μ
PQ	potencial químico
Θ_m (ou s)	trabalho de extracção do metal (ou semiconductor)
ne^-	n electrões
X	sistema molecular
X^{n+}	ião molecular positivo
X^{n-}	ião molecular negativo
X^{excS}	excitação molecular singuleto
μ	mobilidade electrónica
$\rho(\vec{R})$	distribuição da carga electrónica do sistema molecular
$\sum_i \delta(\vec{R} - \vec{r}_i)$	operador densidade de carga
$\delta(\vec{r})$	função delta de Dirac
$P_{\mu\nu}^\alpha$ (ou β)	elementos da matriz densidade electrónica dos electrões α (ou β)
Q_A	carga eléctrica localizada no átomo A

Designação das abreviaturas utilizadas (continuação)

Abreviatura	Designação
$\vec{\mu}$ $\vec{\mu}(\vec{E} = 0)$ α β' $\bar{\alpha}$ α_{ij}	momento dipolar eléctrico momento dipolar eléctrico permanente tensor polarizabilidade eléctrica primeiro tensor hiperpolarizabilidade eléctrica polarizabilidade média tensor de segunda ordem designado por polarizabilidade eléctrica (i e j representam as letras x , y , z das componentes cartesianas do momento dipolar eléctrico e do campo aplicado)
W_{if} ω_{if} W_{kp} ω_{kp}	probabilidade por unidade de tempo para a emissão espontânea de um fotão, em qualquer direcção, na transição electrónica do estado Ψ_{elec}^i para Ψ_{elec}^f frequência angular do fotão emitido na transição electrónica do estado Ψ_{elec}^i para Ψ_{elec}^f probabilidade por unidade de tempo para a emissão espontânea de um fotão, associado à transição electrónica entre as orbitais moleculares ψ_k e ψ_p no sistema molecular excitado de menor energia frequência angular do fotão emitido na transição electrónica entre as orbitais moleculares ψ_k e ψ_p no sistema molecular excitado de menor energia
eq ξ_A k_{AB} $G_{A(ou\ B)}$ Λ_{AB} G_S^N l_{SA} A_S $\lambda_S^{1/2}$ b_S ν_S B I_S g_S	equilíbrio deslocamento do núcleo do átomo A em relação à sua posição de equilíbrio constante da força deslocamento ponderado do núcleo do átomo A (ou B) constante da força respeitante aos deslocamentos ponderados dos núcleos A e B deslocamento da coordenada normal S coeficiente da coordenada ponderada G_A no modo normal S amplitude de vibração do modo normal S frequência angular do modo normal S fase inicial do modo normal S , desvio relativamente ao máximo em $t = 0$ frequência de vibração dos núcleos do sistema molecular no modo normal S constante de proporcionalidade intensidade da radiação infravermelha absorvida com a mesma frequência do modo normal S factor de degenerescência do modo normal S

Lista de Figuras

1.1	Exemplos de dispositivos onde se utilizam polímeros condutores: (a1) écran de câmara fotográfica digital, (a2) écran para consola de jogos, (a3) écran flexível; polímeros com propriedades piezoeléctricas: (b1) écran sensível ao tacto, (b2) pastas de um robot aranha, (b3) actuador usado em motores electrostáticos; moléculas biológicas: (c1) circuitos eléctricos de ácido desoxirribonucléico (ADN), (c2) sensor electroquímico de ADN.	1
2.1	Esquema da formação e recombinação radiativa do excitão molecular singuleto X^{excS} por um mecanismo de injeção no sistema molecular de um electrão na orbital LUMO e de uma lacuna na orbital HOMO.	29
2.2	Movimento dos átomos num grupo metileno ligado a uma cadeia polimérica correspondente aos seguintes modos normais de vibração: (1) deformação axial - (a) estiramento simétrico (symmetric stretching); (b) estiramento assimétrico (asymmetric stretching); (2) deformação angular no plano - (c) flexão (bending); (d) balançar (rocking); (3) deformação angular fora do plano - (e) sacudir (wagging); (f) torção (twisting). Os sinais \times e \bullet indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente.	32
2.3	Organigrama do cálculo das propriedades moleculares cujos resultados são apresentados nos capítulos 3, 4, 5 e 6.	34
2.4	Organigrama das operações computacionais efectuadas pelo programa DIODO cujos resultados são apresentados no capítulos 4.	36
2.5	Diagrama esquemático da região ocupada pela rede polimérica (traço contínuo e com a superfície de ambos os eléctrodos a sombreado) e das oito réplicas envolventes (a tracejado).	37

2.6	Diagrama esquemático da região ocupada pela rede polimérica (a sombreado) e das réplicas envolventes, vista de perfil (lado esquerdo) e de topo (lado direito), bem como da localização das cargas injectadas nessa rede e respectivas réplicas.	38
3.1	Estrutura química dos polímeros investigados: (a) poli(para-fenileno vinileno) (PPV); (b) poly(2,5-dimetoxi para-fenileno vinileno) (DMeO-PPV); (c) poly(2-ciano para-fenileno vinileno) (2-CN-PPV); (d) poli(7-ciano para-fenileno vinileno) (7-CN-PPV); (e) poli(8-ciano para-fenileno vinileno) (8-CN-PPV).	44
3.2	Geometria otimizada das seguintes moléculas de CN-PPV: (a) 2-CN-PPV; (b) 7-CN-PPV; (c) 8-CN-PPV.	45
3.3	Geometria otimizada de duas moléculas de DMeO-PPV com diferentes conformações: (a) cadeia linear; (b) cadeia curvilínea.	45
3.4	Energia interna por monómero das moléculas e respectivos iões de 8-CN-PPV e DMeO-PPV para diferentes comprimentos.	46
3.5	Representação esquemática da distribuição de carga num monómero de uma molécula de: (a) 2-CN-PPV; (b) DMeO-PPV.	48
3.6	Representação esquemática dos tipos de substituintes indutivos do tipo $-I$ e $+I$, resultantes da remoção ou adição de electrões ao hidrocarboneto, respectivamente. A adição ou remoção de electrões do carbono do hidrocarboneto na posição de substituição é representada por I^- e I^+ , respectivamente.	48
3.7	Diagrama esquemático de uma molécula de PPV com 16 monómeros. Os átomos de carbono estão numerados para que seja mais fácil a sua identificação.	51
3.8	Carga armazenada nos átomos de carbono e de hidrogénio de uma molécula de PPV com 16 monómeros. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}C$	51
3.9	Carga dos átomos de carbono (lado esquerdo) e de hidrogénio (lado direito) do esqueleto de uma molécula de 8-CN-PPV e de DMeO-PPV com 16 monómeros relativamente à molécula do PPV. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}C$	52

- 3.10 Variação da carga nos átomos de carbono (lado esquerdo) e de hidrogénio (lado direito) do esqueleto dos iões moleculares mononegativos ($Q = -1$) e monopositivos ($Q = +1$) de 8-CN-PPV com 16 monómeros, relativamente à cadeia neutra. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ 52
- 3.11 Variação na distribuição da carga injectada ($Q = -1$ e $Q = +1$) pelos átomos de carbono (lado esquerdo) e de hidrogénio (lado direito) do esqueleto de 2-CN-PPV, 7-CN-PPV, 8-CN-PPV e de DMeO-PPV com 16 monómeros, relativamente ao ião molecular de PPV com a mesma carga e o mesmo número de monómeros. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ 53
- 3.12 Variação da carga nos átomos de carbono (lado esquerdo) e de hidrogénio (lado direito) do esqueleto dos iões moleculares binegativos ($Q = -2$) e bipoisitivos ($Q = +2$) de 8-CN-PPV com 16 monómeros, relativamente à cadeia neutra. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ 53
- 3.13 Variação na distribuição da carga injectada ($Q = -2$ e $Q = +2$) nos átomos de carbono (lado esquerdo) e de hidrogénio (lado direito) do esqueleto de 2-CN-PPV, 7-CN-PPV, 8-CN-PPV e de DMeO-PPV com 16 monómeros, relativamente ao ião molecular de PPV com a mesma carga e o mesmo número de monómeros. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$ 54
- 3.14 Carga dos átomos de carbono e de azoto dos grupos ciano nas moléculas de 2-CN-PPV, 7-CN-PPV, 8-CN-PPV com 16 monómeros. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$. 55
- 3.15 Carga dos átomos de carbono, de hidrogénio e de oxigénio dos grupos metoxi na molécula de DMeO-PPV com 16 monómeros. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$. . 55
- 3.16 Variação da carga armazenada nos átomos de carbono (lado esquerdo) e de azoto (lado direito) dos grupos ciano dos iões moleculares mononegativos ($Q = -1$) e monopositivos ($Q = +1$) do 2-CN-PPV, 7-CN-PPV, 8-CN-PPV com 16 monómeros, relativamente à cadeia neutra. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$. 56

3.17	Variação da carga armazenada nos átomos de carbono (lado esquerdo) e de azoto (lado direito) dos grupos ciano dos iões moleculares binegativos ($Q = -2$) e bpositivos ($Q = +2$) do 2-CN-PPV, 7-CN-PPV, 8-CN-PPV com 16 monómeros, relativamente à cadeia neutra. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$	56
3.18	Variação da carga armazenada nos átomos de carbono, de hidrogénio e de oxigénio dos grupos metoxi dos iões moleculares ($Q = -1$ e $Q = +1$, lado esquerdo; $Q = -2$ e $Q = +2$, lado direito) de DMeO-PPV com 16 monómeros, relativamente à cadeia neutra. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$	57
3.19	Padrão de dimerização da molécula de 8-CN-PPV, com 16 monómeros, cuja geometria otimizada é mostrada na figura 3.2.	58
3.20	Variação do padrão de dimerização da cadeia do 8-CN-PPV com 16 monómeros com uma carga ($Q = -1$ e $Q = +1$, lado esquerdo) e com duas cargas ($Q = -2$ e $Q = +2$, lado direito), relativamente à cadeia neutra.	58
3.21	Variação do padrão de dimerização dos derivados de PPV em estudo relativamente ao PPV, para cadeias com o mesmo número de monómeros e a mesma carga.	59
3.22	Energia de ionização e afinidade electrónica de 1ª e 2ª ordem de moléculas de PPV, CN-PPV e DMeO-PPV em função do seu número de monómeros.	60
3.23	Localização final da carga injectada ($Q = -1$ e $Q = +2$) e do defeito estrutural induzido numa cadeia de 7-CN-PPV com 16 monómeros, na ausência ($\vec{E} = 0$) e presença de um campo eléctrico uniforme ($\vec{E} \neq 0$), aplicado na direcção paralela ao eixo da cadeia, suficientemente intenso para originar a mobilidade do polarão formado. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$	62
3.24	Valores calculados para a mobilidade de um polarão e do conjunto de dois polarões positivos ($Q = +1$ e $Q = +2$) e negativos ($Q = -1$ e $Q = -2$) de PPV, CN-PPV e DMeO-PPV, com 16 monómeros, em função da intensidade do campo eléctrico aplicado na direcção paralela ao eixo molecular.	65
3.25	Geometria de duas cadeia de 28 monómeros de um derivado do PPV, com vários segmentos conjugados não co-planares entre si, obtida por Sumpter e seus colaboradores.	67

- 3.26 Esquema da rotação de um segmento conjugado de uma cadeia de PPV efectuada em torno da ligação simples carbono-carbono entre dois segmentos. 68
- 3.27 Geometria otimizada da cadeia de PPV com 16 monómeros e dois segmentos conjugados perpendiculares entre si, com os seguintes comprimentos: (a) 8 monómeros cada um; (b) um com 11 monómeros e o outro com 5 monómeros. 68
- 3.28 Variação da carga dos átomos de carbono (lado esquerdo) e do padrão de dimerização (lado direito) do PPV causado pela injeção de um electrão ($Q = -1$) e de uma lacuna ($Q = +1$) numa cadeia, com 16 monómeros, constituída por dois segmentos (com 11 e 5 monómeros) perpendiculares entre si. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados. 69
- 3.29 Variação da carga dos átomos de carbono e do padrão de dimerização do PPV causado pela injeção de um electrão ($Q = -1$) e de uma lacuna ($Q = +1$) numa cadeia, com 16 monómeros, constituída por dois segmentos com comprimentos idênticos (8 monómeros cada um) perpendiculares entre si. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados. 69
- 3.30 Variação da carga dos átomos de carbono (lado esquerdo) e do padrão de dimerização (lado direito) do PPV causado pela injeção de dois electrões ($Q = -2$) e de duas lacunas ($Q = +2$) numa cadeia, com 16 monómeros, constituída por dois segmentos com comprimentos idênticos (8 monómeros cada um) perpendiculares entre si. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados. 70
- 3.31 Mobilidade de um electrão ($Q = -1$) e de uma lacuna ($Q = +1$) ao longo de um segmento conjugado de PPV com 8 (circunferência), 11 (triângulos) e 16 (estrelas) monómeros, em função da intensidade do campo eléctrico aplicado paralelo ao eixo desse segmento. 71

- 3.32 Gráfico da corrente eléctrica ($I(\mu A)$) em função da diferença de potencial ($U(V)$) aplicada, obtidos experimentalmente por Reichert e seus colaboradores para uma mesma junção de metal–molécula simétrica–metal (canto superior esquerdo) e de metal–molécula assimétrica–metal (canto inferior esquerdo) e para três junções diferentes de metal–molécula simétrica–metal, ((a), (b), (c) do lado direito). 75
- 3.33 Diagrama esquemático das moléculas simétrica e a assimétrica ligadas a átomos de sódio. Alguns átomos estão numerados para ser mais fácil a sua identificação. 76
- 3.34 Variação na carga dos átomos de sódio de ambos os eléctrodos ligados às moléculas simétrica (lado esquerdo) e assimétrica (lado direito) quando se aplica um campo eléctrico uniforme na direcção paralela ao eixo molecular (eixo x). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. 77
- 3.35 Evolução temporal da carga dos átomos de carbono $C4$ e $C15$ das moléculas simétrica (lado esquerdo) e assimétrica (lado direito), quando se aplica o campo eléctrico de $-5\hat{i}$ MV/cm. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. 78
- 3.36 Evolução temporal da dimerização dos átomos de carbono $C4$ e $C15$ das moléculas simétrica (lado esquerdo) e assimétrica (lado direito), quando se aplica o campo eléctrico de $-5\hat{i}$ MV/cm. 79
- 3.37 Distribuição da carga armazenada nos átomos de carbono identificados na figura 3.33 para as moléculas simétrica (lado esquerdo) e assimétrica (lado direito) em 3 instantes de tempo diferentes, quando se aplica o campo eléctrico de $-5\hat{i}$ MV/cm. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. 79
- 3.38 Padrão de dimerização das moléculas simétrica (lado esquerdo) e assimétrica (lado direito) para 3 instantes diferentes, quando se aplica o campo eléctrico de $-5\hat{i}$ MV/cm. 80

- 3.39 Evolução temporal da carga armazenada nos átomos de sódio 33 e 34, indicados na figura 3.33a (o 1º Na – átomo 33 – é representado pelas linhas contínuas e o 2º Na – átomo 34 – é representado pelas linhas a tracejado) ligados à molécula simétrica para campos eléctricos aplicados na direcção paralela ao eixo x com sentidos negativo (lado esquerdo) e positivo (lado direito) e diferentes intensidades ($|\vec{E}| = 2, 3, 4, 5 \text{ MV/cm}$). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 81
- 3.40 Evolução temporal da carga armazenada nos átomos de sódio 25 e 26, indicados na figura 3.33b (o 1º Na – átomo 25 – é representado pelas linhas contínuas e o 2º Na – átomo 26 – é representado pelas linhas a tracejado) ligados à molécula assimétrica para campos eléctricos aplicados na direcção paralela ao eixo x com sentidos negativo e positivo e diferentes intensidades ($|\vec{E}| = 2, 3, 4, 5 \text{ MV/cm}$). 81
- 3.41 Evolução temporal da carga armazenada nos átomos de sódio 33 e 34, indicadas na figura 3.33a (o 1º Na – átomo 33 – é representado pelas linhas contínuas e o 2º Na – átomo 34 – é representado pelas linhas a tracejado) ligados à molécula simétrica quando a distância entre o 2º átomo de Na (átomo 34) e o átomo de S (átomo 32) é aumentada de 2 u.at., para campos eléctricos aplicados na direcção paralela ao eixo x com sentidos negativo (lado esquerdo) e positivo (lado direito) e diferentes intensidades ($|\vec{E}| = 2, 3, 4, 5 \text{ MV/cm}$). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$ 82
- 3.42 Geometria optimizada da molécula simétrica, entre os dois átomos de sódio 33 e 34 indicadas na figura 3.33a, quando a distância entre eles foi aumentada de 2 u.at. (lado esquerdo) e da molécula assimétrica, entre os dois átomos de sódio 25 e 26 indicadas na figura 3.33b (lado direito), em 3 instantes de tempo diferentes, quando se aplica o campo eléctrico de $-5\hat{i} \text{ MV/cm}$ 83

3.43	Evolução temporal da carga armazenada nos átomos de sódio 25 e 26 indicadas na figura 3.33b (o 1º Na – átomo 25 – é representado pelas linhas contínuas e o 2º Na – átomo 26 – é representado pelas linhas a traçado) ligados à molécula assimétrica, quando o movimento dos átomos de carbono do eixo molecular é apenas permitido na direcção paralela ao eixo x (“eixo fixo”), para campo eléctricos aplicados na direcção paralela a esse eixo com sentidos negativo (lado esquerdo) e positivo (lado direito) e diferentes intensidades ($ \vec{E} = 2, 3, 4, 5 \text{ MV/cm}$). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$.	84
3.44	Estrutura esquemática de uma molécula de ADN (lado esquerdo). Estrutura química das bases nitrogenadas (lado direito).	86
3.45	Emparelhamento dos nucleótidos: (a) a adenina com a timina; (b) a citosina com a guanina.	87
3.46	Estruturas moleculares de ADN típicas: forma A, forma B e forma Z, onde para completar uma volta na hélice são necessários 11, 10 e 12 pares de bases, respectivamente. Nas formas A, B, Z a distância entre os nucleótidos é 2.56, 3.38 e 3.70 Å e o ângulo de rotação entre pares de bases consecutivos é 32.7º, 36.0º e 30.0º, respectivamente.	87
3.47	Energia interna por nucleótido das moléculas e dos respectivos iões de ADN, em estudo.	89
3.48	Carga armazenada nos nucleótidos ao longo do eixo molecular resultante da injeção de um ou dois electrões (quadrados) ou de uma ou duas lacunas (círculos) em moléculas de poli(A)-poli(T), poli(A) e poli(T) com as diferentes conformações, A, B e Z. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$.	90
3.49	Carga armazenada nos nucleótidos ao longo do eixo molecular resultante da injeção de um ou dois electrões (quadrados) ou de uma ou duas lacunas (círculos) em moléculas de poli(C)-poli(G), poli(C) e poli(G) com as diferentes conformações, A, B e Z. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$.	91
3.50	Esquema de transferência de electrões entre o eléctrodo metálico e a molécula de ADN.	93
3.51	Barreiras entre metais e semicondutores dos tipo n e p com trabalhos de extração diferentes. Semicondutor do tipo n : (a) $\Theta_m > \Theta_s$ (não óhmico) e (b) $\Theta_m < \Theta_s$ (óhmico); Semicondutor do tipo p : (c) $\Theta_m > \Theta_s$ (óhmico) e (d) $\Theta_m < \Theta_s$ (não óhmico).	94

- 3.52 Efeito da intensidade do campo eléctrico aplicado na carga negativa injectada na molécula de poli(C)-poli(G), na forma B. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. 96
- 3.53 Efeito da intensidade do campo eléctrico aplicado na carga negativa injectada nas diferentes moléculas em estudo. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. 97
- 3.54 Efeito do campo eléctrico aplicado, cuja intensidade é 100 MV/cm, nas várias cargas injectadas. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. 98
- 3.55 Efeito do campo eléctrico aplicado na carga negativa injectada ($Q = -1$), nos diferentes grupos constituintes dos nucleótidos das hélices de ADN de hélice simples, em estudo. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. 100
- 3.56 Efeito do campo eléctrico aplicado na carga negativa injectada ($Q = -1$), nos diferentes grupos constituintes dos nucleótidos das hélices constituintes das moléculas de ADN de hélice dupla, em estudo. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. 101
- 4.1 Esquema da estrutura molecular otimizada de duas cadeias co-planares de 8-CN-PPV, mostrando a distância de equilíbrio entre elas e a superfície da densidade de carga. 108
- 4.2 Energia de ionização (I_1) e afinidade electrónica (A_1) de 1ª ordem em função do número de monómeros das cadeias poliméricas para o PPV, 2-CN-PPV, 7-CN-PPV, 8-CN-PPV e DMeO-PPV (cadeia rectilínea). . 110
- 4.3 Eficiência de corrente para os electrões (marcas fechadas) e para as lacunas (marcas abertas) para o PPV, CN-PPV (com a substituição ciano nas posições 2, 7 e 8) e DMeO-PPV, em função do campo eléctrico aplicado, para diferentes alinhamentos do eixo das cadeias relativamente à superfície dos eléctrodos (paralelo, perpendicular e aleatório). Os valores apresentados correspondem à média dos valores obtidos em várias simulações desde o estado inicial até se atingir o estado estacionário (2500 iterações). 112

- 4.4 Proporção da carga injectada (electrões e lacunas) que é acumulada no interior do filme polimérico para diferentes camadas activas (PPV, CN-PPV – com a substituição ciano nas posições 2, 7 e 8 – e DMeO-PPV) em função do campo eléctrico aplicado, para diferentes alinhamentos do eixo das cadeias poliméricas relativamente à superfície dos eléctrodos (paralelo, perpendicular e aleatório). Os valores apresentados correspondem à média dos valores obtidos em várias simulações quando se atinge o estado estacionário (2500 iterações). 114
- 4.5 Número de cargas distribuídas (electrões e lacunas) no interior do filme polimérico de 8-CN-PPV no estado estacionário quando é aplicado um campo eléctrico cuja intensidade é 3 MV/cm, para diferentes alinhamentos das cadeias relativamente à superfície dos eléctrodos (paralelo, perpendicular e aleatório). Esta distribuição corresponde à média dos valores obtidos em várias simulações, ao fim de 2500 iterações (estado estacionário). 115
- 4.6 Distribuição do campo eléctrico interno ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos para o PPV (quadrados), 8-CN-PPV (triângulos invertidos) e DMeO-PPV (losangos) e para diferentes alinhamentos das cadeias poliméricas relativamente à superfície dos eléctrodos (paralelo, perpendicular e aleatório). Estes resultados foram obtidos usando um campo eléctrico aplicado de 3 MV/cm que é representado pela linha horizontal a tracejado. Esta distribuição corresponde à média dos valores obtidos em várias simulações, ao fim de 2500 iterações (estado estacionário). No caso do 8-CN-PPV, as distribuições aqui representadas estão directamente relacionadas com as distribuições de carga mostradas na figura 4.5. 116
- 4.7 Eficiência de recombinação para o PPV, CN-PPV (com a substituição ciano nas posições 2, 7 e 8) e DMeO-PPV em função do campo eléctrico aplicado, para diferentes alinhamentos do eixo das cadeias relativamente à superfície dos eléctrodos (paralelo, perpendicular e aleatório). Os valores apresentados correspondem à média dos valores obtidos em várias simulações desde o estado inicial até se atingir o estado estacionário (2500 iterações). 117

4.8	Distribuição das recombinações no 8-CN-PPV ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos para três valores de intensidade de campo eléctrico aplicado (E_{ext}), para diferentes alinhamentos das cadeias poliméricas relativamente à superfície dos eléctrodos (paralelo, perpendicular e aleatório). Os valores apresentados correspondem à média dos valores obtidos em várias simulações desde o estado inicial até se atingir o estado estacionário (2500 iterações).	118
4.9	Distribuição das recombinações no DMeO-PPV ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos para seis valores de intensidade de campo eléctrico aplicado (E_{ext}), para diferentes alinhamentos das cadeias poliméricas relativamente à superfície dos eléctrodos (paralelo, perpendicular e aleatório). Os valores apresentados correspondem à média dos valores obtidos em várias simulações desde o estado inicial até se atingir o estado estacionário (2500 iterações).	118
5.1	Diagrama esquemático da formação do excitão singuleto (lado esquerdo) e do excitão tripleto (lado direito) de mais baixa energia, resultante da injeção simultânea de um electrão na orbital molecular não ocupada de mais baixa energia (LUMO) e de uma lacuna na orbital molecular ocupada de mais alta energia (HOMO).	123
5.2	Variação do padrão de dimerização de uma molécula de PPV, com 16 monómeros, no estado excitado de menor energia singuleto e tripleto relativamente ao estado fundamental dessa molécula. O número dos átomos de carbono está identificado na figura 3.7.	124
5.3	Variação da carga atómica de Mulliken dos átomos de carbono (em cima) e dos átomos de hidrogénio (em baixo), relativamente aos valores calculados para o estado fundamental de uma molécula de PPV, com 16 monómeros, induzida pela formação de um excitão singuleto (lado esquerdo) e de um excitão tripleto (lado direito). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C.	125
5.4	Variação do padrão de dimerização numa de PPV, cadeia com 16 monómeros, constituída por dois segmentos (com 11 e 5 monómeros) perpendiculares entre si, no estado excitado de menor energia singuleto e tripleto, relativamente ao estado fundamental dessa molécula. O número dos átomos de carbono está identificado na figura 3.7. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados.	126

- 5.5 Variação da carga atómica de Mulliken dos átomos de carbono (em cima) e dos átomos de hidrogénio (em baixo), relativamente aos valores calculados para o estado fundamental de uma cadeia de PPV, com 16 monómeros, constituída por dois segmentos (com 11 e 5 monómeros) perpendiculares entre si, induzida pela formação de um excitão singuleto (lado esquerdo) e de um excitão tripleto (lado direito). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados. 126
- 5.6 Variação do padrão de dimerização numa cadeia de PPV, com 16 monómeros, constituída por dois segmentos com comprimentos idênticos (8 monómeros cada um) perpendiculares entre si, no estado excitado de menor energia, singuleto e tripleto, relativamente ao estado fundamental dessa molécula. O número dos átomos de carbono está identificado na figura 3.7. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados. 127
- 5.7 Variação da carga atómica de Mulliken dos átomos de carbono (em cima) e dos átomos de hidrogénio (em baixo), relativamente aos valores calculados para o estado fundamental numa cadeia de PPV, com 16 monómeros, constituída por dois segmentos idênticos (8 monómeros cada um) perpendiculares entre si, induzida pela formação de um excitão singuleto (lado esquerdo) e de um excitão tripleto (lado direito). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados. 128
- 5.8 Energia de luminescência de uma molécula de PPV plana em função do seu comprimento de conjugação (medido em termos de número de monómeros), correspondente à transição electrónica entre o estado excitado singuleto de mais baixa energia e o estado fundamental dessa molécula. 129
- 5.9 Probabilidade de transição electrónica estimulada entre a orbital molecular ocupada de mais alta energia e a orbital molecular não ocupada de mais baixa energia em moléculas de PPV isoladas no estado excitado singuleto de mais baixa energia em função do seu comprimento de conjugação, para moléculas com a geometria otimizada igual à do estado fundamental (formação do excitão sem relaxação) e do estado excitado (formação do excitão com relaxação). 131

- 5.10 Perfil da energia de rotação entre dois segmentos conjugados em função do ângulo de rotação em torno da ligação $C-C$, mostrada na figura 3.26, para uma cadeia de PPV, com 16 monómeros e ambos os segmentos com igual comprimento, no estado fundamental e estado excitado singuleto de mais baixa energia. No caso do estado excitado singuleto é incluída uma linha de ajuste (linha contínua). O ângulo de rotação zero corresponde à conformação plana do tipo trans. 132
- 5.11 Variação da carga localizada nos átomos de carbono (em cima) e nos átomos de hidrogénio (em baixo), quando o ângulo entre os dois segmentos conjugados (8 monómeros cada um) é 30° , 90° e 120° . A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados. 133
- 5.12 Variação da energia de luminescência em função do ângulo de rotação em torno da ligação $C-C$ para uma cadeia de PPV, com 16 monómeros e ambos os segmentos com igual comprimento. 134
- 5.13 Energia máxima de rotação entre dois segmentos conjugados em função do comprimento do segmento em rotação, para duas cadeias de PPV com 15 e 16 monómeros, no estado fundamental e estado excitado singuleto de mais baixa energia. 135
- 5.14 Efeito do comprimento da cadeia (medido em termos de número de monómeros) na energia de rotação máxima entre dois segmentos conjugados de PPV, no estado excitado singuleto de mais baixa energia, para diferentes fracções entre o comprimento do segmento em rotação e o comprimento da cadeia. 135
- 5.15 Probabilidade de transição em função do ângulo de rotação para uma cadeia de PPV com 16 monómeros, quando a torção é feita entre os monómeros 8 e 9 (lado esquerdo) e entre os monómeros 11 e 12 (lado direito). 136
- 5.16 Variação da carga localizada nos átomos de carbono (em cima) e nos átomos de hidrogénio (em baixo) quando o ângulo entre os dois segmentos conjugados (11 e 5 monómeros cada um) é 30° , 90° e 120° . A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados. 137

5.17	A energia de rotação (em cima) e a probabilidade de transição electrónica (em baixo) quando a torção é feita entre os monómeros 11 e 12 (5 monómeros a rodar) ou entre os monómeros 8 e 9 (8 monómeros a rodar).	137
6.1	Variação do momento dipolar eléctrico por monómero (lado esquerdo) e variação da polarizabilidade eléctrica média por monómero (lado direito) de cadeias isoladas de $C_2H_xF_y$, com 20 monómeros e $x + y = 4$, em função do número de Flúores por monómero. A unidade usada para o momento dipolar eléctrico é o Debye (D) que tem o valor de 3.335640×10^{-30} Cm.	142
6.2	Geometria molecular otimizada de cadeias de PVDF com 20 monómeros, com conformação <i>alfa</i> (a) e com conformação <i>beta</i> (b).	144
6.3	Esquema da ocorrência de rotações dos dipolos moleculares: (a) rotação intramolecular dos dipolos CF_2 e CH_2 ; (b) rotação de 180° de uma cadeia, por célula unitária, em torno do seu eixo molecular.	144
6.4	Esquema de um monómero invertido originando defeitos do tipo cabeça-à-cabeça e cauda-à-cauda.	145
6.5	Geometria molecular otimizada de cadeias de PVDF, com monómeros invertidos, com conformações <i>alfa</i> (lado esquerdo) e <i>beta</i> (lado direito): (a) 3 monómeros invertidos isolados; (b) 2 monómeros invertidos juntos numa extremidade da cadeia; (c) 3 monómeros invertidos juntos no meio da cadeia polimérica.	146
6.6	Variação do momento dipolar eléctrico por monómero (lado esquerdo) e variação da polarizabilidade eléctrica média por monómero (lado direito) de cadeias isoladas de PVDF, em função do seu comprimento (medido em numero de monómeros). A unidade usada para o momento dipolar eléctrico é o Debye (D) que tem o valor de 3.335640×10^{-30} Cm.	147
6.7	Variação da intensidade das componentes do momento dipolar, no sistema de coordenadas cartesianas, para a conformação α -PVDF (lado esquerdo) e β -PVDF (lado direito) em função do seu comprimento. A unidade usada para o momento dipolar eléctrico é o Debye (D) que tem o valor de 3.335640×10^{-30} Cm.	148

- 6.8 Dependência do momento dipolar eléctrico de cadeias α - e β -PVDF, de 20 monómeros, com o número de monómeros invertidos e sua localização. Efeito da concentração de monómeros invertidos na diminuição do momento dipolar eléctrico do α - e β -PVDF com 20 monómeros. A unidade usada para o momento dipolar eléctrico é o Debye (D) que tem o valor de 3.335640×10^{-30} Cm. 149
- 6.9 Dependência da polarizabilidade eléctrica média de cadeias α - e β -PVDF, de 20 monómeros, com o número de monómeros invertidos e sua localização. 150
- 6.10 O efeito da aplicação de um campo eléctrico com uma intensidade de 5 MV/cm numa cadeia de β -PVDF com 20 monómeros, sem defeitos, para as seguintes direcções e sentidos do campo: (a) $\vec{E} = \pm(5\hat{i})$ MV/cm; (b) $\vec{E} = \pm(5\hat{j})$ MV/cm; (c) $\vec{E} = \pm(5\hat{k})$ MV/cm; (d) $\vec{E} = \pm(3.54\hat{j} + 3.54\hat{k})$ MV/cm; (e) $\vec{E} = \pm(2.9\hat{i} + 2.9\hat{j} + 2.9\hat{k})$ MV/cm. O eixo molecular da cadeia estava alinhado com o eixo dos xx, na ausência do campo aplicado. Os sinais negativos do campo eléctrico correspondem ao lado esquerdo e os positivos ao lado direito. 152
- 6.11 Componentes do momento dipolar eléctrico, no sistema de coordenadas cartesianas (b), de uma cadeia isolada de β -PVDF com 20 monómeros, sem defeito, após a aplicação do campo eléctrico cujas componentes são apresentadas em (a). 152
- 6.12 O efeito da aplicação de um campo eléctrico com uma intensidade de 5 MV/cm em cadeias de β -PVDF sem monómeros invertidos (0) e com monómeros invertidos: 1 monómero invertido (1), 2 monómeros invertidos (2) e 3 monómeros invertidos (3) para as seguintes direcções e sentidos do campo: (a) $\vec{E} = -(5\hat{j})$ MV/cm; (b) $\vec{E} = -(5\hat{k})$ MV/cm; (c) $\vec{E} = -(3.54\hat{j} + 3.54\hat{k})$ MV/cm; (d) $\vec{E} = -(2.9\hat{i} + 2.9\hat{j} + 2.9\hat{k})$ MV/cm. Os eixos moleculares das cadeias do polímero sem e com monómeros invertidos estavam alinhadas paralelamente ao eixo dos xx, na ausência do campo aplicado. 153

- 6.13 Componentes do momento dipolar eléctrico de cadeias β -PVDF sem monómeros invertidos (0) e com monómeros invertidos: 1 monómero invertido (1), 2 monómeros invertidos (2) e 3 monómeros invertidos (3) após a aplicação dos seguintes campos eléctricos: (a) $\vec{E} = -(5\hat{j})$ MV/cm; (b) $\vec{E} = -(5\hat{k})$ MV/cm; (c) $\vec{E} = -(3.54\hat{j} + 3.54\hat{k})$ MV/cm; (d) $\vec{E} = -(2.9\hat{i} + 2.9\hat{j} + 2.9\hat{k})$ MV/cm; (e) $\vec{E} = -(35.35\hat{j} + 35.35\hat{k})$ MV/cm; (f) $\vec{E} = -(70.70\hat{j} + 70.70\hat{k})$ MV/cm. 154
- 6.14 Modificações estruturais induzidas numa cadeia de α -PVDF com 20 monómeros, sem monómeros invertidos, resultantes do seu estiramento, sob a acção de uma força com a intensidade $|\vec{F}| = 8.24$ nN aplicada aos átomos de carbono de ambas as extremidades da cadeia em sentidos opostos. A geometria molecular foi calculada por dinâmica molecular quântica e é mostrada para tempos (t) diferentes. (a) $t = 0$ fs; (b) $t = 200$ fs; (c) $t = 400$ fs. 155
- 6.15 O efeito de um campo eléctrico com a intensidade de 50 MV/cm na cadeia estirada mostrada na figura 6.14c, quando ele é aplicado perpendicularmente ao eixo dos xx ($\vec{E} = (35.35\hat{j} + 35.35\hat{k})$ MV/cm). A geometria molecular calculada por dinâmica molecular quântica é mostrada para tempos (t) diferentes. O eixo molecular da cadeia estava alinhado com o eixo dos xx, na ausência do campo aplicado. 156
- 6.16 Modificações estruturais da cadeia de α -PVDF, de 20 monómeros, com e sem defeitos: (a) sem defeitos; (b) com 1 monómero invertido; (c) com 2 monómeros invertidos; (d) com 3 monómeros invertidos. As cadeias foram primeiro estiradas pela aplicação de uma força $|\vec{F}| = 8.24$ nN nos átomos de carbono de ambas as extremidades da cadeia, mas em sentidos opostos, seguindo-se a aplicação de um campo eléctrico perpendicular ao eixo molecular com uma intensidade de 50 MV/cm ($\vec{E} = (35.35\hat{j} + 35.35\hat{k})$ MV/cm). Os eixos moleculares das cadeias do polímero estavam alinhadas paralelamente ao eixo dos xx, na ausência do campo aplicado. 156

- 6.17 Modificações estruturais induzidas na cadeia de α -PVDF, de 20 monómeros, com e sem defeito: (a) sem defeito; (b) com 1 monómero invertido; (c) com 2 monómeros invertidos; (d) com 3 monómeros invertidos. As cadeias foram simultaneamente sujeitas a um estiramento pela aplicação de uma força com uma intensidade de $|\vec{F}| = 8.24$ nN nos átomos de carbono de ambas as extremidades da cadeia, mas em sentidos opostos, e à aplicação de um campo eléctrico perpendicular ao eixo molecular com uma intensidade de 50 MV/cm ($\vec{E} = (35.35\hat{j} + 35.35\hat{k})$ MV/cm). Os eixos moleculares das cadeias do polímero estavam alinhadas paralelamente ao eixo dos xx, na ausência do campo aplicado. 157
- 6.18 O efeito de um campo eléctrico com a intensidade de 100 MV/cm numa cadeia de α -PVDF, com 20 monómeros livre de defeitos, quando ele é aplicado perpendicularmente ao eixo dos xx ($\vec{E} = -(70.70\hat{j} + 70.70\hat{k})$ MV/cm). A geometria molecular calculada por dinâmica molecular quântica é mostrada para tempos (t) diferentes. O eixo molecular da cadeia estava alinhado com o eixo dos xx, na ausência do campo aplicado. 158
- 6.19 O efeito de um campo eléctrico com a mesma intensidade, a mesma direcção mas sentidos opostos, numa cadeia livre de defeitos de α -PVDF, com 20 monómeros, quando ele é aplicado perpendicularmente ao eixo dos xx: (a) ($\vec{E} = -(70.70\hat{j} + 70.70\hat{k})$ MV/cm); (b) ($\vec{E} = +(70.70\hat{j} + 70.70\hat{k})$ MV/cm). A geometria molecular calculada por dinâmica molecular quântica é mostrada para o mesmo instante ($t = 10000$ fs). O eixo molecular da cadeia estava alinhado com o eixo dos xx, na ausência do campo aplicado. 158
- 6.20 O efeito da aplicação de um campo eléctrico perpendicular ao eixo molecular com uma intensidade de 100 MV/cm na cadeia α -PVDF com 20 monómeros e a presença na região central da cadeia de: (a) 1 monómero invertido; (b) 2 monómeros invertidos; (c) 3 monómeros invertidos. Os eixos moleculares das cadeias do polímero com monómeros invertidos estavam alinhados paralelamente ao eixo dos xx, na ausência do campo aplicado. 159

- 6.21 Componentes do momento dipolar eléctrico das cadeias de PVDF resultantes da aplicação de diferentes campos eléctricos e/ou forças em cadeias com conformação α sem defeito (0) e com defeito (1 monómero invertido (1), 2 monómeros invertidos (2) e 3 monómeros invertidos (3)): (a) $|\vec{F}| = 8.24 \text{ nN}$; (b) $\vec{E} = -(35.35\hat{j} + 35.35\hat{k}) \text{ MV/cm}$; (c) $|\vec{F}| = 8.24 \text{ nN}$ e $\vec{E} = -(35.35\hat{j} + 35.35\hat{k}) \text{ MV/cm}$, simultaneamente; (d) $\vec{E} = -(70.70\hat{j} + 70.70\hat{k}) \text{ MV/cm}$ 159
- 6.22 Espectros de vibração no infravermelho calculados para cadeias isoladas de α -PVDF (em cima) e β -PVDF (em baixo) sem defeito com 5 monómeros (a), 10 monómeros (b) e 20 monómeros (c). 161
- 6.23 Espectros de vibração no infravermelho calculados para cadeias isoladas de PVDF, com 20 monómeros sem defeito, com conformação *alfa* (a) e *beta* (b). 162
- 6.24 Espectros de vibração de infravermelho calculados para as seguintes cadeias: (a) α -PVDF com 2 monómeros invertidos isolados; (b) α -PVDF com 3 monómeros invertidos isolados; (c) β -PVDF com 1 único monómero invertido no meio da cadeia; (d) α -PVDF com uma sequência de 3 monómeros invertidos no meio da cadeia. 163
- 6.25 Espectros de vibração de infravermelho calculados para a região de número de onda entre 820 e 850 cm^{-1} para cadeias de α -PVDF e de β -PVDF: sem monómeros invertidos (a) e com 1 a 3 monómeros invertidos isolados (b-d). Cada monómero invertido isolado corresponde a um defeito cabeça-à-cabeça e cauda-à-cauda. 164
- 6.26 Espectros de vibração de infravermelho calculados para a região de número de onda entre $1305 - 1345 \text{ cm}^{-1}$ e $1820 - 1870 \text{ cm}^{-1}$ para as seguintes cadeias: (a) β -PVDF com 1 único monómero invertido no meio da cadeia; (b) β -PVDF com 3 monómeros invertidos isolados; (c) α -PVDF com uma sequência de 3 monómeros invertidos na extremidade da cadeia; (d) α -PVDF com 2 monómeros invertidos isolados. A unidade de distância entre dois picos, Δ , é cm^{-1} 165

Lista de Tabelas

2.1	Parâmetros do método CNDO para os elementos químicos usados nesta Tese, obtidos por Pople e Beveridge.	20
3.1	Energia interna (em eV) das moléculas de CN-PPV, com 16 monómeros, cuja geometria otimizada é mostrada na figura 3.2.	45
3.2	Energia interna (em eV) das duas moléculas de DMeO-PPV, com 16 monómeros, cuja geometria otimizada é mostrada na figura 3.3.	46
3.3	Potencial químico (em eV) dos radicais do PPV e dos substituintes das cadeias neutras de 2-CN-PPV e de DMeO-PPV, com 16 monómeros.	47
3.4	Distribuição de carga pelos átomos do esqueleto e dos substituintes de derivados de PPV neutros, com 16 monómeros.	47
3.5	Distribuição de carga pelos átomos do esqueleto e substituintes de iões moleculares derivados de PPV, com 16 monómeros.	49
3.6	Porcentagem da carga injectada localizada nos átomos do esqueleto e substituintes de derivados de PPV, com 16 monómeros.	50
3.7	Comparação entre os valores da energia de ionização e da afinidade electrónica de 1ª ordem calculados pelo método CNDO para moléculas de PPV, CN-PPV e DMeO-PPV de 16 monómeros, com os valores obtidos por J. L. Brédas para os mesmos polímeros usando o método VEH.	60
3.8	Valores de intensidade do campo eléctrico aplicado na direcção paralela ao eixo das moléculas lineares de PPV, CN-PPV e DMeO-PPV, com 16 monómeros, correspondentes a cada um dos três regimes de mobilidade da carga molecular ao longo do esqueleto dessas moléculas.	63
3.9	Localização do polarão (número do monómero) na ausência e após a aplicação de um campo eléctrico na direcção paralela ao eixo das moléculas lineares de PPV, CN-PPV e DMeO-PPV, com 16 monómeros, correspondente ao regime de baixa mobilidade dessas moléculas.	64

3.10	O campo eléctrico necessário para os electrões ($Q = -1, -2$) e as lacunas ($Q = +1, +2$) injectadas em cadeias de PPV, com 2 segmentos conjugados de comprimento variável (medidos em número de monómeros) perpendiculares entre si, iniciarem o seu movimento em direcção à torção e atravessarem-na. Campos positivos têm a direcção e o sentido do eixo x mostrado na figura 3.27 e campos negativos têm sentido oposto.	72
3.11	Número de nucleótidos e número de átomos de cada molécula de ADN em estudo.	88
3.12	Energia de ionização e afinidade electrónica de 1 ^a e 2 ^a ordem para as moléculas de ADN de hélice dupla, em estudo.	92
3.13	Potencial químico (PQ) para as moléculas de ADN com hélice dupla, em estudo.	93
3.14	Energias de ionização e afinidades electrónicas de 1 ^a e 2 ^a ordem e potencial químico para as moléculas de ADN de hélice simples, em estudo.	95
4.1	Algumas propriedades das diferentes moléculas poliméricas em estudo que foram incorporadas no modelo mesoscópico.	109
4.2	Valor mínimo da intensidade do campo eléctrico necessário na direcção paralela ao eixo da cadeia polimérica para a ocorrência de mobilidade intramolecular devido à injeção de um electrão ($Q = -1$) ou de uma lacuna ($Q = +1$).	111
6.1	Valores da energia interna e do comprimento do monómero para as conformações <i>alfa</i> e <i>beta</i> do PVDF.	143
6.2	Valores do momento dipolar eléctrico e da polarizabilidade eléctrica média por monómero para as conformações <i>alfa</i> e <i>beta</i> do PVDF.	147

Capítulo 1

Introdução

Os materiais orgânicos e biológicos electroactivos são utilizados na construção de nanoestruturas moleculares e dispositivos de electrónica molecular (ver figura 1.1). Embora alguns destes dispositivos possam ser macroscópicos, o seu comportamento electrónico é determinado pelas propriedades das moléculas individuais e depende da sua organização espacial.

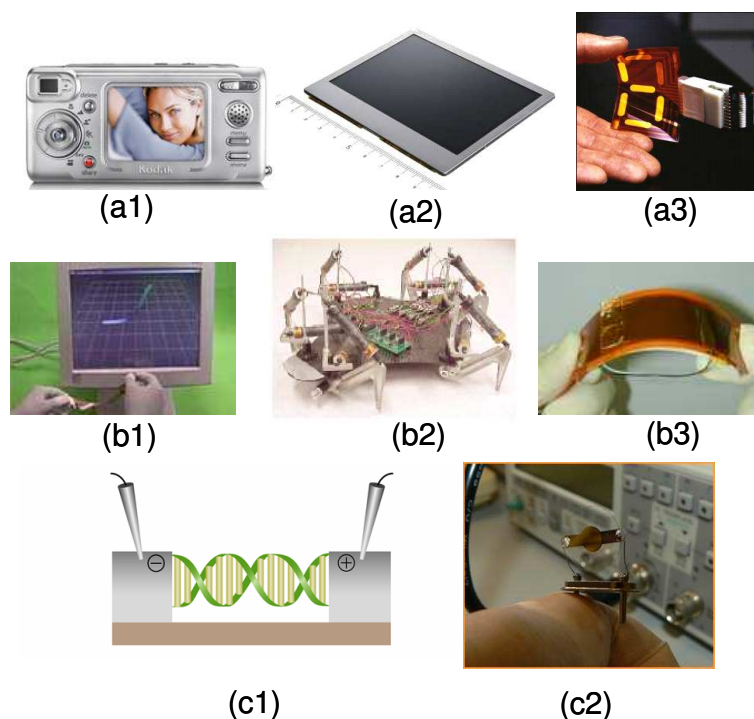


Figura 1.1: Exemplos de dispositivos onde se utilizam polímeros condutores: (a1) écran de câmara fotográfica digital [1], (a2) écran para consola de jogos [1], (a3) écran flexível [2]; polímeros com propriedades piezoeléctricas: (b1) écran sensível ao tacto [3], (b2) pastas de um robot aranha [4], (b3) actuador usado em motores electrostáticos [3]; moléculas biológicas: (c1) circuitos eléctricos de ácido desoxirribonucléico (ADN) [5], (c2) sensor electroquímico de ADN [6].

A compreensão dos vários processos físicos que ocorrem à escala molecular nos três principais domínios da electrónica molecular (electrónica, optoelectrónica e actuadores moleculares) é vital para o desenvolvimento futuro de cada uma destas áreas. Entre estes processos podemos destacar a injeção e o transporte de carga intramolecular, processos intramoleculares ópticos e modificações geométricas das moléculas na presença de campos eléctricos estáticos fortes ou resultantes da injeção de carga.

A maioria destes processos envolve o movimento simultâneo dos electrões e dos núcleos dos sistemas moleculares em questão. Assim, nem os métodos de mecânica quântica estáticos, que são usados para calcular a estrutura electrónica de sistemas moleculares com uma configuração geométrica dos núcleos fixa, nem os métodos de dinâmica molecular clássicos, que utilizam potenciais efectivos para descrever as forças interatómicas nestes sistemas, são por si só apropriados para o estudo destes processos. Para o estudo de tais processos é necessário um método de dinâmica molecular quântico, que mova os núcleos de acordo com as equações do movimento clássico e use um método de mecânica quântica autocoerente, em paralelo, para calcular as forças internucleares de cada configuração geométrica dos núcleos obtida durante a simulação.

Embora os métodos de dinâmica molecular quântica *ab initio* sejam conceptualmente desejáveis, eles tornam-se impraticáveis para sistemas moleculares de grandes dimensões, como é o caso de sistemas poliméricos e biológicos, pois o tempo de cálculo das forças autocoerentes é extremamente longo. Se este tempo for multiplicado por dezenas a milhares de vezes (que é o número de configurações geométricas dos núcleos do sistema molecular visitadas durante as simulações), o tempo necessário para determinar quer as propriedades estáticas quer dinâmicas destes sistemas moleculares torna-se proibitivo.

Como a maioria dos sistemas moleculares em estudo nesta Tese são complexos e têm dimensões moderadamente grandes, optámos por usar neste trabalho um método de dinâmica molecular quântica alternativo ao método *ab initio* proposto inicialmente por Car e Parrinello [7], e mais tarde apresentado do ponto de vista da Física Molecular por Remler e Madden [8]. O método quântico *ab initio* da Teoria de Funcionais da Densidade (DFT) é substituído pelo método semiempírico autocoerente denominado CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*), que se baseia na anulação da sobreposição diferencial nos integrais moleculares e na utilização de parâmetros empíricos e dados experimentais para compensar os erros introduzidos. Dependente da parametrização utilizada, o método CNDO

pode ser considerado uma aplicação semiempírica dos métodos autocoerentes *ab initio* de Hartree-Fock [9] ou da Teoria dos Funcionais da Densidade [10, 11]. O método semiempírico de dinâmica molecular quântico que é usado nesta Tese, previamente testado e validado para uma grande variedade de sistemas moleculares [12–21], tem-se revelado de grande importância no cálculo das propriedades estáticas e dinâmicas de moléculas moderadamente grandes, sem que isso envolva enormes dificuldades computacionais nem a necessidade de se recorrer a meios computacionais sofisticados ou admitir a periodicidade infinita dos sistemas de maiores dimensões.

Como referimos anteriormente, o método CNDO é apropriado para descrever o comportamento de cada molécula. No entanto, o transporte de carga em dispositivos de electrónica e optoelectrónica moleculares é dominado pelos processos intermoleculares, resultantes da fraca sobreposição das funções de onda das moléculas vizinhas que constituem esses materiais. Infelizmente para se estudar a influência destes processos no transporte de carga destes dispositivos não é possível usar métodos quânticos, pois são computacionalmente muito exigentes. É necessário usar outro tipo de modelos para descrever o comportamento destes materiais às escalas de funcionamento destes dispositivos (escala mesoscópica).

Como o arranjo espacial das moléculas nos materiais orgânicos e biológicos é geralmente desordenado, é incorrecto usar a Teoria de Bandas para descrever o transporte de carga nesses materiais. Nesta Tese são utilizados métodos baseados no salto das cargas injectadas entre as diferentes moléculas que constituem o material em estudo, que incluam explicitamente as propriedades moleculares e os arranjos espaciais das moléculas envolvidas no transporte de carga. Esta estratégia é a mais apropriada para avaliar os efeitos das alterações provocadas quer a nível molecular quer a nível mesoscópico, no funcionamento de dispositivos de electrónica e optoelectrónica molecular.

No capítulo 2 são descritos os princípios, aproximações e principais equações dos métodos *ab initio* da Teoria das Orbitais Moleculares, que estão na base do método CNDO, usado nesta Tese. São ainda apresentadas as equações resultantes das aproximações adicionais inerentes ao método CNDO e os métodos de optimização da configuração geométrica dos núcleos de um sistema molecular, usados na determinação das propriedades estáticas e dinâmicas, bem como uma breve descrição da implementação computacional destes métodos. Em seguida apresentam-se, de uma forma geral, os métodos usados no cálculo das propriedades moleculares, sem qualquer referência aos sistemas a ser estudados. É dado particular destaque

às propriedades que não podem ser determinadas directamente, pela aplicação simultânea dos cálculos da estrutura electrónica e da optimização da geometria da molécula. Neste capítulo, para além dos métodos utilizados no cálculo das propriedades moleculares que são apresentadas nos capítulos 3, 4, 5 e 6, é também descrito o modelo mesoscópico de transporte de carga bipolar em camadas orgânicas semicondutoras e a sua implementação computacional. Os resultados obtidos com este modelo são apresentados no capítulo 4.

As propriedades moleculares relacionadas com a injeção e transporte de carga em moléculas de materiais orgânicos conjugados (com e sem unidades estruturais repetidas) e biológicos que manifestam uma condutibilidade eléctrica assinalável são apresentadas no capítulo 3. Neste capítulo são descritos os efeitos do comprimento de conjugação, da presença de substituintes e da quebra de conjugação na facilidade com que se podem injectar electrões e lacunas nas moléculas poliméricas aromáticas, usadas mais frequentemente em díodos orgânicos emissores de luz. São também estudados os defeitos polarónicos induzidos nessas moléculas pela injeção de carga e a sua mobilidade na direcção paralela ao eixo dos segmentos conjugados, resultantes da aplicação de um campo eléctrico uniforme. Os efeitos da assimetria espacial (presença de substituintes e ligações assimétricas aos eléctrodos) e do campo eléctrico aplicado, na transferência electrónica em díodos monomoleculares, são também discutidos para uma molécula aromática não polimérica. Por último, são apresentados e discutidos neste capítulo os efeitos do tipo de bases e estrutura molecular na injeção e transferência de carga em moléculas de ácido desoxirribonucléico (ADN). Os resultados apresentados neste capítulo explicam várias observações experimentais.

O efeito dos substituintes na injeção e transporte de carga bipolar, introduzido no capítulo 3, para díodos poliméricos conjugados tridimensionais, é descrito no capítulo 4. As propriedades que governam a injeção e o transporte de electrões e lacunas a nível molecular (energia de ionização, afinidade electrónica e intensidade do campo eléctrico necessário para a ocorrência de transporte de carga intramolecular), bem como as dimensões e separação mínima entre os segmentos conjugados que constituem a camada polimérica, são utilizadas como parâmetros do modelo mesoscópico de transporte de carga em filmes poliméricos. Aqui são discutidos os efeitos das propriedades moleculares e das orientações dos segmentos conjugados no transporte, armazenamento e recombinação de carga em díodos poliméricos. Os resultados obtidos são relacionados com a eficiência do seu funcionamento.

O capítulo 5 diz respeito aos processos a nível molecular envolvidos na emis-

são de luz em díodos poliméricos electroluminescentes. Como exemplo, é utilizada uma molécula plana, sem substituintes, afim de ilustrar os defeitos estruturais induzidos em moléculas poliméricas conjugadas resultante da formação dos excitões, singuleto e tripleto de mais baixa energia, e da distribuição de carga a eles associada. Os efeitos do comprimento de conjugação, em moléculas não planas, na energia de radiação emitida e na probabilidade de emissão estimulada de luz resultante do decaimento radiativo dos excitões singuleto de menor energia, são também discutidos.

Processos à escala molecular que determinam o comportamento dos polímeros dieléctricos electroactivos são apresentados e discutidos no capítulo 6. Depois de uma análise dos efeitos do comprimento das moléculas e da concentração e localização de monómeros invertidos no momento dipolar e polarizabilidade média dessas moléculas, com diferentes conformações, são descritos os efeitos de campos eléctricos estáticos e/ou deformações mecânicas, que estão na base das transformações de fase e propriedades piezoeléctricas destes materiais. O efeito da presença de monómeros invertidos nessas moléculas poliméricas é também analisado, quer em termos da influência nas modificações da geometria molecular, induzida por campos exteriores aplicados, quer na interpretação dos espectros de infravermelho.

Finalmente no capítulo 7 são apresentadas algumas sugestões para trabalho futuro que complementam o trabalho apresentado nesta Tese.

Os processos electrónicos, apesar de serem importantes e frequentes quer em contextos biológicos quer tecnológicos, nem sempre são bem compreendidos. Esta Tese mostra o contributo valioso dos métodos de dinâmica molecular quântica semiempíricos e de transporte de carga à escala mesoscópica para o estudo de processos electrónicos, que ocorrem à escala molecular e à escala nanométrica, em materiais orgânicos e biológicos electroactivos.

Capítulo 2

Métodos de cálculo e aplicações computacionais

“Eu não gosto dela e lamento alguma vez ter tido alguma coisa a ver com ela.”

Erwin Schrödinger, sobre a Mecânica Quântica.

Durante o trabalho conducente à apresentação desta Tese, usámos ferramentas computacionais para aumentar o conhecimento sobre os processos físicos que estão na base dos recentes desenvolvimentos tecnológicos de sistemas que usam componentes orgânicos e biológicos. Os maiores desafios que nos foram colocados consistiram na caracterização de sistemas orgânicos e biológicos à escala molecular, e passaram pelo cálculo da estrutura electrónica destes sistemas, pelo estimar das diferenças de energia entre diferentes estados; por explicar os mecanismos a nível atomístico que ocorrem nesses sistemas moleculares sob estímulos externos como, por exemplo, campos eléctricos e/ou deformações mecânicas; finalmente, por prever a influência destes factores no transporte e recombinação de portadores de carga a escalas de comprimento superiores (escala mesoscópica).

Embora tivéssemos, algumas vezes, desenvolvido e modificado ferramentas informáticas para analisar e interpretar os resultados, os nossos principais instrumentos de trabalho consistiram no uso e aplicação de *software* desenvolvido por outros investigadores que nos antecederam (como é o caso do programa CHEMOS e DIODO), ou adquirido comercialmente (como é o caso dos programas HyperChem). Para investigar as propriedades de um sistema (orgânico ou biológico) à

escala molecular, é necessário começar por gerar uma estrutura molecular otimizada bem definida. Tanto o método de dinâmica molecular quântico incorporado no programa CHEMOS, como os métodos de optimização da geometria molecular incorporados no programa HyperChem, permitem obter a estrutura que representa um mínimo na superfície de energia potencial, e ambos foram usados para este fim. O comportamento da molécula na presença de campos exteriores eléctricos e/ou de forças aplicadas foi depois estudado com o programa CHEMOS. Os cálculos da polarizabilidade eléctrica média de sistemas poliméricos, intensidades de absorção de radiação no infravermelho e respectivos modos normais de vibração, correspondentes à estrutura molecular optimizada foram obtidos com o programa HyperChem.

Estes cálculos quânticos, estáticos e dinâmicos, efectuados em sistemas moleculares orgânicos e biológicos são importantes, pois complementam os dados obtidos experimentalmente e permitem propor mecanismos a nível atomístico e molecular que explicam as observações experimentais. Desta forma, possibilita-se o desenho de novas aplicações na área das nanotecnologias. Um exemplo de novas aplicações nanotecnológicas é o uso de macromoléculas biológicas em dispositivos electrónicos, como é o caso do ácido desoxirribonucléico (ADN). Neste caso, as simulações de dinâmica molecular permitiram investigar o efeito da conformação molecular e do tipo de bases na transferência intramolecular de cargas. Um outro exemplo é o uso de moléculas orgânicas/poliméricas condutoras, onde as simulações de dinâmica molecular permitiram estudar o efeito de substituintes no transporte de carga intramolecular. No caso dos polímeros condutores, a aplicação deste tipo de materiais em dispositivos do tipo díodo, leva a que o transporte de carga dependa não só das propriedades electrónicas das suas moléculas, mas também do arranjo espacial das mesmas. Para estudar este efeito utilizámos um modelo mesoscópico, descrito na secção 2.2, para simular o transporte bipolar (electrões e lacunas) em polímeros conjugados incorporado no programa DIODO, cujos resultados são apresentados no capítulo 4.

Com este capítulo pretende-se assim descrever os métodos de cálculo utilizados ao longo deste trabalho. Dada a diversidade e complexidade destes métodos, não se pretende fazer uma descrição exaustiva de cada um. Pretende-se sim explicar os conceitos mais importantes em que cada método se baseia, bem como as equações matemáticas principais usadas. O leitor interessado numa compreensão mais profunda dos métodos usados poderá consultar a bibliografia que é mencionada neste capítulo.

2.1 Cálculo das propriedades de sistemas moleculares

Neste trabalho utilizámos cálculos de Mecânica Quântica para caracterizar diversas propriedades à escala molecular de vários sistemas orgânicos (moléculas conjugadas e polímeros) e biológicos (ADN). Nesta secção, iremos descrever os diversos conceitos de Mecânica Quântica que são relevantes para compreender as vantagens e limitações dos dois programas usados: CHEMOS e HyperChem.

O ponto de partida de qualquer descrição quântica de sistemas moleculares é a equação de Schrödinger dependente do tempo. Quando a interacção entre as partículas do sistema não depender do tempo, podemos usar a equação de Schrödinger independente do tempo [22]. Resolvendo esta equação obtemos as funções de onda, Ψ , e as energias, E , de uma molécula

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (2.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano do sistema molecular. Vamos usar a aproximação do Hamiltoniano não relativístico (ignorando o acoplamento orbita-spin e outros efeitos relativísticos) que é dada pela expressão [23]

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{nn} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (2.2)$$

onde \hat{T}_n e \hat{T}_e são os operadores energia cinética dos núcleos e dos electrões, respectivamente, \hat{V}_{nn} é o operador da energia potencial correspondente às repulsões internucleares, \hat{V}_{ee} é o operador da energia potencial de repulsão interelectrónica e \hat{V}_{ne} é o operador relativo às atracções núcleo-electrão.

Como a massa dos núcleos é muito superior à dos electrões, estes movem-se muito mais rapidamente que os núcleos e, conseqüentemente, a densidade electrónica ajusta-se instantaneamente ao movimento dos núcleos. Assim, é possível, durante um período de tempo muito pequeno, considerar que o movimento dos núcleos é desprezável face ao movimento dos electrões. Isto leva à aproximação de Born-Oppenheimer [24] que nos diz que a distribuição electrónica depende somente das posições fixas dos núcleos e não das suas velocidades. Esta aproximação permite duas simplificações no operador Hamiltoniano molecular. O operador energia cinética dos núcleos não é considerado, pois a equação de Schrödinger pode ser re-

solvida para uma configuração geométrica dos núcleos fixa, antes de se considerar os movimentos nucleares. O operador relativo às repulsões internucleares também não é considerado, visto que esta repulsão é constante para essa configuração fixa dos núcleos. O Hamiltoniano do sistema molecular é agora puramente electrónico.

$$\hat{H}_{elec} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} \quad (2.3)$$

Assim, para uma molécula com N electrões e M núcleos, o operador Hamiltoniano electrónico não relativístico, descrito em unidades do sistema internacional, é:

$$\hat{H}_{elec} = \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \hat{g}(i, j) \quad (2.4)$$

onde

$$\hat{h}(i) = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_A|} \quad (2.5)$$

$$\hat{g}(i, j) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2.6)$$

e

Z_A é o número atómico do átomo A ,

m_e é a massa do electrão,

e é a carga do electrão,

$\hbar = h/(2\pi)$, em que h é a constante de Planck,

ϵ_0 a permissividade do vazio,

\vec{r}_i é o vector de posição do electrão i ,

\vec{R}_A é o vector de posição do núcleo do átomo A .

∇_i^2 é o Laplaciano do electrão i .

Depois de se resolver a equação de Schrödinger electrónica

$$\hat{H}_{elec} \Psi_{elec} = E_{elec} \Psi_{elec} \quad (2.7)$$

podemos calcular a energia interna do sistema molecular, E_{int} , que é a energia potencial para o movimento dos núcleos, adicionando à energia electrónica, E_{elec} , a energia de repulsão internuclear para a respectiva configuração geométrica dos

núcleos, V_{nn} :

$$E_{int} = E_{elec} + V_{nn} \quad (2.8)$$

A energia resultante da repulsão mútua dos núcleos tem a seguinte expressão

$$V_{nn} = \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_A - \vec{R}_B|} \quad (2.9)$$

e é uma constante para uma dada configuração geométrica dos núcleos.

As equações atrás referidas foram escritas no sistema internacional de unidades. Estas equações são consideravelmente simplificadas se forem escritas usando o sistema de unidades atômicas. Neste sistema, as unidades de carga e massa são a carga e a massa do electrão em repouso, a unidade de comprimento é o raio de Bohr, a unidade de energia é o Hartree que é duas vezes a energia correspondente à frequência de Rydberg e as constantes \hbar e $4\pi\epsilon_0$ têm o valor numérico da unidade [25]. A partir daqui pressupõe-se a utilização deste sistema de unidades nas equações que descrevem as propriedades electrónicas dos sistemas moleculares.

A aproximação de Born-Oppenheimer, que separa o movimento dos núcleos do movimento dos electrões, resulta num modelo do movimento dos núcleos numa superfície de energia potencial, com os electrões ajustando-se instantaneamente a variações nas posições desses núcleos. O movimento nuclear é assim condicionado pelas interacções dos núcleos e electrões.

Como os electrões são pelo menos três ordens de grandeza mais leves do que os núcleos, a energia electrónica é calculada resolvendo a equação de Schrödinger electrónica (equação 2.7). Dado que não é possível resolver analiticamente esta equação para sistemas moleculares complexos, é necessário recorrer a diversas aproximações. Os métodos das orbitais moleculares (descritos na secção seguinte) fornecem soluções aproximadas desta equação de Schrödinger, bem como a função de onda do estado fundamental e de certos estados excitados de menor energia, quer da molécula quer dos iões.

Estes métodos da Mecânica Quântica possuem várias características muito atractivas:

1. não necessitam de qualquer informação sobre a localização ou a geometria das ligações químicas num sistema molecular;
2. os parâmetros para os elementos químicos (orbitais atômicas ou outros parâmetros usados em métodos semiempíricos obtidos a partir de dados experimentais ou cálculos *ab initio*) são independentes do sistema molecular em estudo

e do meio à sua volta;

3. não há qualquer restrição para o número de átomos do sistema molecular em estudo; no entanto, sistemas moleculares de grandes dimensões irão necessitar de tempos de cálculo e memória do computador elevados;

4. os resultados obtidos, incluindo momentos dipolares e cargas atômicas, podem ser interpretados usando os conceitos simples da combinação linear das orbitais atômicas e da teoria das orbitais moleculares.

Uma vez calculada a energia interna do sistema, E_{int} , podemos obter todas as forças que actuam nos núcleos com um custo adicional de tempo insignificante. Isto permite uma rápida optimização da geometria do sistema e a possibilidade de calcular modos de vibração dos núcleos, bem como as suas trajectórias resultantes da dinâmica molecular.

Para além do cálculo das geometrias moleculares, energias e forças, é também possível calcular as densidades de carga e de *spin*, as cargas atômicas, os momentos dipolares eléctricos, a polarizabilidade eléctrica e as contribuições das orbitais moleculares individuais para as probabilidades de transição electrónica.

2.1.1 Estrutura electrónica das moléculas

A função de onda de um dado estado electrónico de um sistema molecular, numa determinada configuração geométrica dos núcleos, é uma função de onda polieletrónica que depende das coordenadas de todos os electrões (três coordenadas espaciais e uma coordenada de *spin* por cada electrão) e deve obedecer à equação de Schrödinger electrónica (equação 2.7).

O facto dos electrões serem fermiões e dos métodos quânticos tratarem essas partículas como indiscerníveis, tem implicações importantes sobre a simetria da função de onda polieletrónica. Isto leva ao Princípio de Exclusão de Pauli, que afirma que a função de onda polieletrónica deve ser antissimétrica por permuta das coordenadas entre pares de electrões [26]. A função mais simples que satisfaz o Princípio de Exclusão de Pauli é formada por produtos antissimetrizados de funções monoelectrónicas (orbitais-*spin*) e é do tipo determinante de Slater [27]

$$\Psi_{elec}(\vec{r}_1\sigma_1, \dots, \vec{r}_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1\sigma_1) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_1\sigma_1) \\ \vdots & \cdots & \vdots \\ \psi_1(\vec{r}_N\sigma_N) & \cdots & \psi_N(\vec{r}_N\sigma_N) \end{bmatrix} \quad (2.10)$$

Cada uma das orbitais-*spin* $\psi_i(\vec{r}\sigma)$ na função de onda (equação 2.10) é o produto de uma função das coordenadas espaciais do electrão, $\chi_i(\vec{r})$, por uma das funções próprias (α ou β) dos operadores de *spin* individual, obtendo-se

$$\psi_i(\vec{r}\sigma) = \chi_i(\vec{r})\varsigma$$

onde ς é a função de *spin* α ou β , correspondente ao número quântico de *spin* $m_s = +1/2$ ou $m_s = -1/2$. As funções ψ_i são deslocalizadas por toda a molécula, merecendo a designação de orbitais moleculares.

Para evitar descontinuidades na energia interna de sistemas moleculares com *spin* total nulo, devido à possibilidade de ocorrência de quebras de ligação entre alguns dos seus átomos durante as simulações (resultando no aparecimento de dois sub-sistemas moleculares de camada incompleta), ou para sistemas com *spin* não nulo, usam-se geralmente funções de onda polieletrónicas não restritas [28, 29] nas quais os electrões α e β ocupam diferentes orbitais espaciais, χ_i^α e χ_i^β .

O método das orbitais moleculares consiste na optimização dos factores espaciais das orbitais-*spin* do determinante de Slater, recorrendo para tal ao método variacional, de forma a se obter o estado de menor energia correspondente a uma determinada configuração electrónica.

A aplicação do princípio variacional [30] à função de onda polieletrónica do tipo determinante de Slater, usando o método de Lagrange dos multiplicadores indeterminados [31,32], conduz às equações monoelectrónicas de Hartree-Fock [33–35]:

$$\hat{F}(1)\psi_i(1) = E_i\psi_i(1) \quad (2.11)$$

ou

$$\sum_j \left[\left(\int \psi_j^*(2)\hat{g}(1,2)\psi_j(2)d\tau_2 \right) \psi_i(1) - \left(\int \psi_j(2)\hat{g}(1,2)\psi_i(2)d\tau_2 \right) \psi_j(1) \right] + \hat{h}(1)\psi_i(1) = E_i\psi_i(1) \quad (2.12)$$

Nestas equações, os somatórios estendem-se às orbitais-*spin* ocupadas em número igual ao dos electrões do sistema, as integrações dizem respeito às coordenadas espaciais e de *spin* e as designações 1 e 2 correspondem a um par arbitrário de electrões. A primeira parcela da equação 2.12 (entre parêntesis recto) representa a energia potencial de um electrão no campo médio dos $(N - 1)$ electrões distribuídos pelas orbitais-*spin* ocupadas, que intervêm no determinante de Slater.

A segunda parcela diz respeito à soma da energia cinética do electrão na orbital ψ_i com a energia potencial no campo resultante da configuração geométrica dos núcleos.

A interacção entre os electrões em cada instante faz com que estes tenham uma tendência natural para se repelirem superior àquela que é exigida pelo Princípio de Exclusão de Pauli, o qual é imposto pelo princípio da antissimetria (correlação de *spin*). Esta correlação espacial do movimento dos electrões resulta numa diminuição da energia do sistema molecular [36,37]. Assim, as energias calculadas pelo método de Hartree-Fock estão sobrestimadas. O erro no cálculo da energia, por este método, é inerente à própria aproximação do método e resulta da substituição das repulsões interelectrónicas instantâneas por valores médios da repulsão entre cada electrão e os restantes (Modelo da Partícula Independente).

Para se determinar os factores espaciais das orbitais-*spin*, χ_i , é necessário expandi-las na combinação linear de um certo número de funções de base fixas. Como junto de cada núcleo, a orbital molecular deve adquirir a forma da orbital atómica desse átomo, é razoável construir as orbitais moleculares desse sistema a partir de combinações lineares das orbitais atómicas dos seus átomos constituintes. Este método é geralmente designado por LCAO (*Linear Combination of Atomic Orbitals*) [38, 39]:

$$\chi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (2.13)$$

onde $C_{\mu i}$ é o coeficiente da orbital atómica ϕ_{μ} na orbital molecular χ_i .

As orbitais atómicas usadas neste trabalho, chamadas orbitais do tipo Slater [40], são uma simplificação das soluções exactas da equação de Schrödinger para os átomos hidrogenóides

$$\phi_{(n,l,m,\zeta)}(r, \theta, \varphi) = \sqrt{\frac{(2\zeta)^{2n+1}}{(2n)!}} Y_{lm}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (2.14)$$

onde n , l e m são os números quânticos: principal, azimutal e magnético; ζ é o expoente do factor radial da orbital, Y_{lm} são as funções harmónicas esféricas reais e (r, θ, φ) são as coordenadas polares esféricas.

A aplicação do princípio variacional à função (equação 2.10), onde as orbitais moleculares são combinações lineares das orbitais atómicas e os coeficientes são os parâmetros variacionais, conduz ao sistema de equações homogéneas de Hartree-

Fock-Roothaan [41]

$$\sum_v C_{vi} (F_{\mu\nu} - E_i S_{\mu\nu}) = 0 \quad (2.15)$$

onde o integral de sobreposição das orbitais atómicas, $S_{\mu\nu}$, e os elementos da matriz $F_{\mu\nu}$ associada ao operador de Fock, \hat{F} , são dados por

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* \phi_\nu d\tau \quad (2.16)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_\lambda \sum_\rho P_{\lambda\rho} \left[(\mu\nu | \lambda\rho) - \frac{1}{2} (\mu\rho | \lambda\nu) \right] \quad (2.17)$$

em que

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* \hat{h} \phi_\nu d\tau \quad (2.18)$$

$$P_{\lambda\rho} = \sum_{i=1}^N C_{\lambda i}^* C_{\rho i} \quad (2.19)$$

$$(\mu\nu | \lambda\rho) = \int \int \phi_\mu^*(1) \phi_\nu(1) \hat{g}(1,2) \phi_\lambda^*(2) \phi_\rho(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad (2.20)$$

Existe um pormenor nas equações 2.15 que torna a sua resolução complicada: as incógnitas (os coeficientes das combinações lineares da equação 2.13) aparecem em produtos do tipo $C_{\lambda i}^* C_{\rho i}$ na expressão dos elementos matriciais $F_{\mu\nu}$, pois o potencial que actua em cada electrão depende das funções de onda dos outros electrões. Por isso, qualquer método de resolução das equações 2.15 tem de ser iterativo, finalizando-se quando a energia total do sistema molecular não variar mais, dentro da aproximação exigida. Atingindo este ponto, diz-se que as orbitais e os potenciais de que derivam são autocoerentes.

Para se obter a expressão da energia electrónica total do sistema molecular no âmbito do método do campo autocoerente de Hartree-Fock-Roothaan, é necessário calcular o valor médio do operador Hamiltoniano electrónico desse sistema:

$$E_{elec} = \frac{\int \Psi_{elec}^* \hat{H}_{elec} \Psi_{elec} d\tau}{\int \Psi_{elec}^* \Psi_{elec} d\tau} \quad (2.21)$$

Como a função de onda Ψ_{elec} do tipo determinante de Slater está normalizada, o denominador da equação 2.21 é igual à unidade. Substituindo então as equações 2.4 e 2.10 na equação 2.21 e atendendo à equação 2.11, obtém-se a expressão da energia electrónica total da molécula em termos das energias das orbitais mo-

leculares, E_i , e dos integrais de Coulomb, J_{ij} , e de permuta, K_{ij} :

$$E_{elec} = \sum_{i=1}^N E_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.22)$$

onde

$$E_i = \int \psi_i^* \hat{h} \psi_i d\zeta \quad (2.23)$$

$$J_{ij} = (ij | ij) \quad (2.24)$$

$$K_{ij} = (ij | ji) \quad (2.25)$$

Para se exprimir as energias (equação 2.22) em termos das funções atómicas e dos coeficientes das combinações lineares (equação 2.13), substitui-se a equação 2.13 na equação 2.22 obtendo-se então:

$$E_{elec} = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\rho} P_{\mu\nu} P_{\lambda\rho} \left[(\mu\nu | \lambda\rho) - \frac{1}{2} (\mu\rho | \lambda\nu) \right] \quad (2.26)$$

Todas as orbitais moleculares são combinações lineares do mesmo conjunto de orbitais atómicas e diferem entre si apenas pelos coeficientes $C_{\mu i}$ da combinação linear. O método iterativo do campo autocoerente calcula estes coeficientes e as energias das orbitais moleculares que minimizam a energia electrónica total do sistema molecular. Esta técnica envolve a seguinte sequência de operações de cálculo:

1. A partir de um conjunto plausível de funções atómicas calculam-se os elementos da matriz de Fock iniciais e os integrais de sobreposição.
2. Resolvem-se as equações 2.15 para obter novas aproximações para os coeficientes das orbitais moleculares e suas energias.
3. Calculam-se novos elementos das matrizes $P_{\mu\nu}$ e $F_{\mu\nu}$.
4. Repetem-se os passos (2) e (3) até que a energia electrónica total do sistema molecular concorde, dentro da aproximação exigida, com a do ciclo anterior. Atingido este ponto diz-se que a energia electrónica do sistema convergiu para o seu valor mínimo.

Neste cálculo autocoerente, mesmo quando se usa um número mínimo de funções de base (uma função do tipo Slater (equação 2.14) por cada orbital atómica), o número de orbitais moleculares resultantes é superior ao número de orbitais ocupadas. Assim, o número de orbitais virtuais (não ocupadas) depende do número

de funções de base usadas. De facto, a dimensão computacional de um sistema molecular depende não só do número de electrões, mas também do número de funções de base a utilizar.

A determinação da energia e de outras propriedades moleculares por métodos *ab initio* implica o cálculo de integrais de interacção electrónica com funções de base centradas em 2, 3 ou 4 núcleos diferentes. Como se trata de um problema computacional exigente, só é praticável para sistemas moleculares com um número de electrões não muito elevado. As dificuldades computacionais associadas ao cálculo destes integrais moleculares levaram ao aparecimento de vários métodos semiempíricos, que visam a resolução das equações de Hartree-Fock-Roothaan com certas aproximações no cálculo dos integrais moleculares mais difíceis.

Entre os métodos semiempíricos da teoria de orbitais moleculares de campo autocorrente existentes [9,42], escolhemos usar nesta Tese o método CNDO (*Complete Neglect of Differential Overlap*). Esta escolha deve-se ao facto deste ser o método mais simples que retém os elementos essenciais de um cálculo *ab initio* e permite o cálculo da energia e de outras propriedades de sistemas moleculares de grandes dimensões (elevado número de núcleos e de electrões), com o recurso a meios computacionais modestos. Para além disso, as limitações deste método semiempírico são bem conhecidas, pois o mesmo já foi testado numa grande variedade de sistemas moleculares. Por isso, iremos agora referir apenas as aproximações essenciais e específicas do método CNDO e as equações resultantes que estão na base deste método.

O método CNDO considera, apenas, os electrões de valência na equação de Schrödinger electrónica e a aplicação integral da aproximação da sobreposição diferencial nula constitui o ponto de partida deste método [43,44]. Esta aproximação baseia-se no facto da sobreposição diferencial $\phi_\mu(\vec{r}) \phi_\nu(\vec{r})$ ser muito pequena, excepto quando $\mu = \nu$, e dos integrais moleculares envolvendo estas sobreposições diferenciais serem também muito pequenos. As seguintes aproximações, que estão na base do método CNDO, consistem na anulação da sobreposição diferencial nos integrais moleculares e na utilização de dados experimentais para aproximar outros integrais, cujo significado físico permite relacioná-los directamente com observáveis.

Para que os resultados do método CNDO sejam invariantes relativamente a transformações que procedam à mistura de diferentes orbitais (como por exemplo com a rotação do sistema de eixos cartesianos ou hidridizações) são necessárias as seguintes aproximações:

(i)

$$(\mu\nu | \lambda\rho) = (\mu\mu | \lambda\lambda) \delta_{\mu\nu} \delta_{\lambda\rho} = \gamma_{AB} \quad (2.27)$$

onde γ_{AB} tem o mesmo valor para todas as orbitais de valência ϕ_μ localizadas no átomo A e ϕ_λ no átomo B . O valor de γ_{AB} representa a repulsão electrostática média entre qualquer electrão do átomo A e qualquer electrão do átomo B ;

(ii)

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu^* \phi_\nu d\tau = 0 \quad \text{para } \mu \neq \nu \quad (2.28)$$

onde ϕ_μ e ϕ_ν estão localizadas no mesmo átomo;

(iii)

$$H_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (I_\mu + A_\mu) - (Z_A^V - \frac{1}{2}) \gamma_{AA} - \sum_{B(\neq A)}^M Z_B^V \gamma_{AB} \quad (2.29)$$

onde I_μ e A_μ são a energia de ionização e a afinidade electrónica correspondentes à orbital atómica ϕ_μ , obtidas de dados experimentais espectroscópicos, e Z_A^V (ou Z_B^V) é o número de electrões de valência do átomo A (ou B).

(iv)

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} \quad (2.30)$$

onde β_{AB} é um parâmetro empírico dependente da natureza dos átomos envolvidos e é dado por:

$$\beta_{AB} = \frac{K_{AB}}{2} (\beta_A + \beta_B)$$

onde K_{AB} é 0.75 se qualquer um dos átomos (A ou B) pertencer ao terceiro período da Tabela Periódica e 1.0 se ambos os átomos pertencerem aos primeiro e segundo períodos da Tabela Periódica.

Com estas aproximações os resultados do método CNDO são invariantes relativamente à rotação do sistema de eixos cartesianos e à hibridização que procede à mistura de diferentes orbitais.

Usando todas estas aproximações, os elementos da matriz de Fock tomam a seguinte forma

$$F_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} + (P_{AA} - P_{\mu\mu}) \gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)}^M (P_{BB} - Z_B^V) \gamma_{AB} \quad (2.31)$$

$$F_{\mu\nu} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu} \gamma_{AB} \quad \text{para } \mu \neq \nu \quad (2.32)$$

onde

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2} (I_{\mu} + A_{\mu}) - (Z_A^V - \frac{1}{2}) \gamma_{AA} \quad (2.33)$$

$$P_{AA} = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \quad P_{BB} = \sum_{\nu} P_{\nu\nu} \quad (2.34)$$

$U_{\mu\mu}$ representa a energia de um electrão ocupando a orbital atómica ϕ_{μ} no campo do ião não polarizável a que esta orbital pertence e os somatórios estendem-se às orbitais ocupadas ϕ_{μ} pertencentes ao átomo A e ϕ_{ν} pertencentes ao átomo B .

No caso dos electrões α e β do sistema molecular ocuparem diferentes orbitais espaciais temos

$$\chi_i^{\alpha (ou \beta)} \equiv \sum_{\mu} C_{\mu i}^{\alpha (ou \beta)} \phi_{\mu} \quad (2.35)$$

e a matriz densidade total é dada por

$$P_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}^{\alpha} + P_{\mu\nu}^{\beta} \quad (2.36)$$

onde

$$P_{\mu\nu}^{\alpha (ou \beta)} = \sum_i [C_{\mu i}^{\alpha (ou \beta)}]^* C_{\nu i}^{\alpha (ou \beta)} \quad (2.37)$$

Os coeficientes $C_{\mu i}^{\alpha (ou \beta)}$ são obtidos através da resolução das equações 2.15 em que os elementos da matriz de Fock são dados por

$$F_{\mu\mu}^{\alpha (ou \beta)} = U_{\mu\mu} - (P_{AA} - P_{\mu\mu}^{\alpha (ou \beta)}) \gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B^V) \gamma_{AB} \quad (2.38)$$

$$F_{\mu\nu}^{\alpha (ou \beta)} = \beta_{AB} S_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^{\alpha (ou \beta)} \gamma_{AB} \quad \text{para } \mu \neq \nu \quad (2.39)$$

Neste caso, a energia electrónica do sistema molecular será dada pela expressão

$$E_{elec} = \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu} [P_{\mu\nu}^{\alpha} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{\alpha}) + P_{\mu\nu}^{\beta} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}^{\beta})] \quad (2.40)$$

Nos trabalhos que iremos apresentar no decorrer desta Tese, que tiveram por base a aplicação do método CNDO de campo autocogerente, a função molecular foi construída a partir de uma função de Slater por cada orbital atómica (base mínima) e o conjunto das orbitais atómicas que serão utilizadas para os diferentes elementos químicos da Tabela Periódica são os seguintes: a orbital $1s$ para os elementos com número atómico até 2, uma orbital $2s$ e três orbitais $2p$ para os

elementos com número atômico entre 3 e 10 e uma orbital $3s$, três orbitais $3p$ e cinco orbitais $3d$ para os elementos do terceiro período da Tabela Periódica. Os valores usados para os expoentes das orbitais do tipo Slater (que traduzem o efeito da carga nuclear efectiva) e para os parâmetros do método CNDO e a forma como foram obtidos estão descritos nas secções 1.9 e 3.5 da referência [9]. Na tabela 2.1 apresentam-se os parâmetros dos elementos químicos usados nesta Tese.

Elemento Químico	Electronegatividade (eV)			Parâmetro β_A (eV)			Parâmetro ζ (m^{-1})		
	s	p	d	s	p	d	s	p	d
H	7.18	—	—	-9.00	—	—	1.20	—	—
C	14.05	5.57	—	-2.10	-2.10	—	1.63	1.63	—
N	19.32	7.28	—	-2.50	-2.50	—	1.95	1.95	—
O	25.39	9.11	—	-3.10	-3.10	—	2.28	2.28	—
F	32.27	11.08	—	-3.90	-3.90	—	2.60	2.60	—
Na	2.80	1.30	0.15	-7.72	-7.72	-7.72	0.73	0.73	0.73
P	14.03	5.46	0.50	-15.07	-15.07	-15.07	1.60	1.60	1.60
S	17.65	6.99	0.71	-18.15	-18.15	-18.15	1.82	1.82	1.82

Tabela 2.1: Parâmetros do método CNDO para os elementos químicos usados nesta Tese, obtidos por Pople e Beveridge [9].

De um modo geral, com esta parametrização o método CNDO reproduz razoavelmente as geometrias de equilíbrio e os momentos dipolares dos sistemas moleculares, mas os valores absolutos das energias são incorrectos (o que é natural, pois o erro é inerente à aproximação do método do campo autocoerente de Hartree-Fock e a parametrização usada tenta reproduzir os resultados deste método de cálculo *ab initio*). Devemos também deixar claro que o método CNDO não é o método ideal para se fazerem previsões quantitativas sobre a polarizabilidade molecular e as frequências dos modos normais de vibração de uma molécula, em consequência de apenas se usar um conjunto de funções de base de valência. No entanto, como os erros introduzidos pelas aproximações são geralmente sistemáticos, espera-se que o método CNDO seja bem sucedido na previsão de tendências para sistemas moleculares de grandes dimensões, sem a necessidade de se definir previamente potenciais interatômicos realistas para os sistemas em estudo.

2.1.2 Determinação da geometria molecular

Uma vez resolvido o problema do movimento electrónico nos sistemas moleculares, é possível calcular o movimento dos núcleos usando a mesma aproximação de Born-Oppenheimer que consiste na separação dos movimentos electrónico e nuclear. Como os electrões se movem muito mais rapidamente do que os núcleos, é razoável considerar que cada núcleo se move no campo criado pelos outros núcleos e no campo médio criado pelos electrões. Assim, a energia potencial para o movimento dos núcleos (equação 2.8) corresponde à soma da energia electrónica, calculada a partir da resolução da equação de Schrödinger electrónica pelo método CNDO autocoerente (equação 2.40), com a energia de repulsão internuclear, V_{nn} , para a respectiva configuração geométrica dos núcleos.

Em vez de se resolver a equação de Schrödinger para o movimento dos núcleos, foram propostos vários métodos de optimização da geometria da molécula movimentando os núcleos ao longo da superfície de energia potencial, obtida directamente do cálculo da estrutura electrónica, com vista a encontrar o mínimo desta superfície correspondente à configuração geométrica de equilíbrio. Dois métodos diferentes de optimização da geometria molecular são usados nesta Tese. O movimento dos núcleos em ambos os métodos tem em consideração as forças que neles actuam, calculadas pelo método autocoerente CNDO.

No método CNDO com funções de onda não restritas, a força que actua em cada um dos núcleos do sistema molecular na direcção da sua coordenada espacial q_i é dada pela expressão [12, 45]

$$\begin{aligned}
 f_i^A &= -\frac{\partial E_{int}}{\partial q_i^A} & (2.41) \\
 &= +\frac{1}{2} \sum_{\mu no A} \sum_{\lambda no B} [(P_{\mu\lambda}^\alpha)^2 + (P_{\mu\lambda}^\beta)^2] \frac{\partial \gamma_{AB}}{\partial q_i^A} \\
 &\quad - \sum_{\mu no A} \sum_{\nu no B} P_{\mu\nu} \beta_{AB} \frac{\partial S_{\mu\nu}}{\partial q_i^A} \\
 &\quad + \sum_A \sum_{B < A} \left(V_{nn} \frac{\partial |\vec{R}_A - \vec{R}_B|}{\partial q_i^A} - P_{AA} P_{BB} \frac{\partial \gamma_{AB}}{\partial q_i^A} \right) \\
 &\quad + \sum_A \sum_{B \neq A} P_{AA} Z_B \frac{\partial \gamma_{AB}}{\partial q_i^A}
 \end{aligned}$$

O método de optimização da geometria molecular do gradiente conjugado (Fletcher-Reeves), usado no programa HyperChem [46], começa por acrescentar

um pequeno incremento às coordenadas dos núcleos na direcção das forças que neles actuam, repete a resolução da equação de Schrödinger electrónica para esta nova geometria molecular e usa as forças calculadas para esta geometria e geometrias moleculares anteriores na determinação da nova direcção do movimento dos núcleos. Usa também um factor de escala para determinar o valor do incremento a aplicar durante o processo de minimização da energia da molécula. Este processo de optimização da geometria molecular termina quando a raiz quadrada média do gradiente da energia potencial para o movimento dos núcleos, for inferior a um determinado valor pré-estabelecido (0.1 kcal/(Å.mol)).

O outro método de optimização da geometria molecular usado para a obtenção da maioria dos resultados apresentados nesta Tese, incorporado no programa CHEMOS, é denominado método de dinâmica molecular quântica. Este método pressupõe que os núcleos são suficientemente pesados de tal forma que o seu movimento na superfície da energia potencial pode ser razoavelmente descrito pelas leis do movimento da mecânica clássica [47]. As forças quânticas autoconsistentes que actuam nos núcleos são usadas para calcular as futuras posições desses núcleos, através da resolução das equações do movimento de Newton:

$$m_A^n \frac{\partial^2 q_i^A}{\partial t^2} = - \frac{\partial E_{int}}{\partial q_i^A} \quad (2.42)$$

em que m_A^n representa a massa do núcleo do átomo A e q_i^A é a coordenada espacial generalizada desse núcleo.

Vários algoritmos foram propostos para a integração numérica da equação 2.42 tendo por base o método de diferenças finitas. Nesta Tese usámos o algoritmo de Verlet com amortecimento [12, 13]. Este algoritmo calcula as novas posições dos núcleos ao fim de um intervalo de tempo Δt , $q_i^A(t + \Delta t)$, com base nas posições dos núcleos actuais, $q_i^A(t)$, e nas suas posições anteriores, $q_i^A(t - \Delta t)$:

$$q_i^A(t + \Delta t) = \frac{-\Delta t^2}{m_A^n} \frac{\partial E_{int}(t)}{\partial q_i^A} + (1 + \varepsilon) q_i^A(t) - \varepsilon q_i^A(t - \Delta t) \quad (2.43)$$

em que $E_{int}(t)$ representa a energia potencial para o movimento dos núcleos do sistema molecular em estudo no instante t , calculada pelo método CNDO para a configuração geométrica dos núcleos existente nesse instante, e ε é o parâmetro de amortecimento. O algoritmo de Verlet não amortecido [48] é obtido quando $\varepsilon = 1$. O valor $\varepsilon = 0.5$ foi apenas usado nas simulações para a obtenção das con-

figurações geométricas optimizadas dos núcleos, na ausência de forças exteriores aplicadas. O intervalo de tempo usado nas simulações, com ou sem amortecimento, foi de $\Delta t = 1.05$ fs, que é um intervalo de tempo suficientemente pequeno para que as acelerações que actuam nos núcleos nesse intervalo de tempo possam ser consideradas constantes.

Apesar das velocidades não serem necessárias para o cálculo das trajectórias nucleares, estas são determinadas em cada passo de dinâmica molecular através da expressão

$$v_i^A = \frac{q_i^A(t + \Delta t) - q_i^A(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.44)$$

para se obter a energia cinética e conseqüentemente a energia total (a soma das energias cinética e potencial) do sistema molecular. A temperatura do mesmo é dada por

$$T(t) = \frac{1}{3Mk_B} \sum_{A=1}^M m_A^n (v_A)^2 \quad (2.45)$$

em que M é o número total de núcleos do sistema, k_B é a constante de Boltzmann e v_A é a velocidade do núcleo A .

As simulações de dinâmica molecular quântica terminam ao fim de um determinado tempo ou quando as distâncias percorridas pelos núcleos forem inferiores a um determinado valor previamente fixado (10^{-3} Å).

2.1.3 Energia de ionização, afinidade electrónica e potencial químico

Para se calcular a tendência de um sistema molecular, X , adquirir ou perder n electrões (ne^-), é necessário determinar as energias envolvidas na formação dos iões moleculares negativos, X^{n-} , e positivos X^{n+} , respectivamente.

Estendendo os conceitos de energia de ionização (I) e afinidade electrónica (A) de sistemas atómicos [49] para sistemas moleculares, podemos escrever esquematicamente



onde a energia de ionização de ordem n (I_n) mede a maior ou menor facilidade de se formar o ião molecular positivo X^{n+} e a afinidade electrónica de ordem n (A_n)

de um sistema molecular (X) mede a maior ou menor facilidade de se obter o ião negativo X^{n-} , a partir da remoção ou adição de electrões a um sistema molecular neutro, respectivamente.

Para se calcular as energias de ionização e afinidade electrónicas de ordem n de um sistema molecular neutro, X , é necessário determinar as energias dos iões positivos X^{n+} e negativos X^{n-} , respectivamente. Este cálculo exige a determinação de novas orbitais de campo autocoerente para a configuração geométrica otimizada desses iões moleculares, pois os sistemas moleculares neutro e com carga diferem no número de electrões.

O método mais simples de se incorporar quer a relaxação electrónica quer a relaxação molecular no cálculo da energia de ionização de ordem n (I_n) e da afinidade electrónica de ordem n (A_n), envolve o cálculo destas grandezas através das seguintes expressões:

$$I_n = E_{int}(X^{n+}) - E_{int}(X) \quad (2.48)$$

$$A_n = E_{int}(X) - E_{int}(X^{n-}) \quad (2.49)$$

onde $E_{int}(X^{n+})$ e $E_{int}(X^{n-})$ são as energias internas dos iões X^{n+} e X^{n-} , respectivamente, e $E_{int}(X)$ é a energia interna do sistema molecular X .

Quando é necessário fornecer uma certa quantidade de energia para se retirarem ou adicionarem n electrões ao sistema molecular neutro X , a energia de ionização I_n é positiva e a afinidade electrónica A_n é negativa. Só quando há libertação de energia na formação do respectivo ião é que a energia de ionização I_n é negativa e a afinidade electrónica A_n é positiva.

Consideremos um sistema molecular, em equilíbrio termodinâmico, contendo N electrões. O potencial químico (PQ) deste sistema é a quantidade que varia a sua energia por variação no número de electrões e é definido por [50]:

$$PQ = \left(\frac{\partial E_H}{\partial N} \right)_T = \left(\frac{\partial E_{int}}{\partial N} \right)_T - T \left(\frac{\partial S}{\partial N} \right)_T \quad (2.50)$$

onde E_H é a energia livre de Helmholtz, E_{int} é a energia interna, S é a entropia, T é a temperatura termodinâmica e N o número de electrões do sistema molecular. Como a energia do estado fundamental deste sistema molecular com N electrões,

E_{int} , corresponde à energia livre de Helmholtz no limite $T=0$, temos

$$PQ = \frac{\partial E_{int}(N)}{\partial N} \quad (2.51)$$

que corresponde à tangente à curva $E_{int}(N)$ versus N quando nenhum electrão é adicionado ou removido do sistema. Quando $E_{int}(N)$ não é uma função diferencial, um dos métodos mais usados para se calcular o potencial químico do sistema é o método de diferenças finitas [51]. De acordo com este método, temos:

$$\begin{aligned} PQ &= \frac{1}{2} \left(\frac{E_{int}(N-1) - E_{int}(N)}{(N-1) - N} + \frac{E_{int}(N+1) - E_{int}(N)}{(N+1) - N} \right) \\ &= - \left(\frac{I_1 + A_1}{2} \right) \end{aligned} \quad (2.52)$$

que corresponde ao valor negativo da electronegatividade de Mulliken [52], definida como a média aritmética entre a energia de ionização e a afinidade electrónica de primeira ordem da molécula.

2.1.4 Análise da população electrónica

A distribuição da carga electrónica total do sistema $\rho(\vec{R})$, em qualquer ponto de uma molécula, com vector de posição \vec{R} é calculada como o valor espectável do operador densidade de carga

$$\sum_i \delta(\vec{R} - \vec{r}_i)$$

que é a soma de funções delta de Dirac [53, 54]. Para um sistema molecular com uma função de onda do tipo determinante de Slater não restrita, temos:

$$\begin{aligned} \rho(\vec{R}) &= \int \Psi_{elec}^* \left[\sum_i \delta(\vec{R} - \vec{r}_i) \right] \Psi_{elec} d\tau \\ &= \sum_{\mu\nu} (P_{\mu\nu}^\alpha + P_{\mu\nu}^\beta) \phi_\mu(\vec{R}) \phi_\nu(\vec{R}) \end{aligned} \quad (2.53)$$

onde $P_{\mu\nu}^\alpha$ e $P_{\mu\nu}^\beta$ são os elementos da matriz densidade electrónica definidos na equação 2.37. Para o método das orbitais moleculares, onde cada coluna do determinante de Slater corresponde a uma orbital-*spin*, obtida pela combinação linear das orbitais atómicas, com a aproximação de sobreposição diferencial nula nos in-

tegrais envolvidos, os elementos da diagonal $P_{\mu\mu}^{\alpha}$ e $P_{\mu\mu}^{\beta}$ correspondem à população electrónica α e β da orbital atómica ϕ_{μ} .

A análise da população electrónica de Mulliken [55,56], que será utilizada neste trabalho, divide as moléculas em regiões atómicas e considera que a densidade electrónica nas regiões de sobreposição orbital entre dois átomos é igualmente repartida pelos átomos envolvidos. Segundo este esquema, a população electrónica no átomo A é a soma das populações electrónicas de todas as orbitais atómicas centradas no átomo A , P_{AA} ,

$$P_{AA} = \sum_{\mu} \left[\left(P_{\mu\mu}^{\alpha} \right)^A + \left(P_{\mu\mu}^{\beta} \right)^A \right] \quad (2.54)$$

e a carga eléctrica localizada no átomo A é dada por

$$Q_A = Z_A^V - P_{AA} \quad (2.55)$$

As superfícies tridimensionais que unem pontos de igual densidade electrónica de carga formam mapas de densidade electrónica. Estes mapas fornecem informação calculada teoricamente sobre a dimensão espacial dos sistemas moleculares (ver exemplo de aplicação na secção 4.1 do capítulo 4).

2.1.5 Momento dipolar eléctrico

A propriedade molecular directamente relacionada com a distribuição de carga na molécula é o momento dipolar eléctrico, $\vec{\mu}$. A teoria subjacente ao cálculo do momento dipolar eléctrico na aproximação CNDO é dada por Pople e Segal [44]. De acordo com estes autores, o momento dipolar eléctrico de um sistema molecular é dado por:

$$\vec{\mu} = \sum_A \left(Z_A^V - P_{AA} \right) \vec{R}_A - \sum_A \sum_{\mu\nu} P_{AA}^{\mu\nu} \int \phi_{\mu}^A \vec{r} \phi_{\nu}^A d\tau \quad (2.56)$$

onde a primeira parcela corresponde à contribuição das cargas atómicas e a segunda parcela é essencialmente um termo de hibridização que mede a contribuição para o momento dipolar eléctrico de deslocamentos de carga do centro da posição nuclear. Esta última parcela envolve a sobreposição diferencial entre diferentes orbitais do mesmo átomo que é ignorada nos cálculos da energia electrónica pelo

método CNDO.

No sistema de coordenadas cartesianas, a intensidade do momento dipolar eléctrico, cujos resultados são apresentados no capítulo 6, é dada por:

$$|\vec{\mu}| = \sqrt{\mu_x^2 + \mu_y^2 + \mu_z^2} \quad (2.57)$$

2.1.6 Polarizabilidade eléctrica

O momento dipolar eléctrico de um sistema molecular na ausência de um campo eléctrico aplicado é o seu momento dipolar eléctrico permanente dado pela equação 2.56. A aplicação de um campo eléctrico uniforme, \vec{E} , distorce a função de onda electrónica do sistema, porque a densidade electrónica de carga se desloca no sentido oposto ao do campo. A polarização da molécula induzida pelo campo eléctrico exterior traduz-se numa variação do seu momento dipolar eléctrico com o campo aplicado. Para se calcular esta variação expande-se em série de Taylor o momento dipolar eléctrico à volta do seu valor mínimo [57]:

$$\vec{\mu}(\vec{E}) = \vec{\mu}(\vec{E} = 0) + \boldsymbol{\alpha} \cdot \vec{E} + \frac{1}{2!} \boldsymbol{\beta}' : \vec{E} \vec{E} + \dots \quad (2.58)$$

onde $\vec{\mu}(\vec{E} = 0)$ é o momento dipolar eléctrico permanente, $\boldsymbol{\alpha}$ é o tensor polarizabilidade eléctrica e $\boldsymbol{\beta}'$ é o primeiro tensor hiperpolarizabilidade eléctrica.

Para campos eléctricos aplicados fracos, podemos apenas considerar contribuições de primeira ordem para o momento dipolar eléctrico induzido. Neste caso, a variação do momento dipolar eléctrico pode ser escrita na forma

$$\Delta \vec{\mu} = \boldsymbol{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (2.59)$$

e as variações nas suas componentes são dadas por

$$\Delta \mu_i = \alpha_{ij} E_j \quad (2.60)$$

onde i e j representam as letras x , y , z das componentes cartesianas do momento dipolar eléctrico e do campo aplicado, respectivamente, e α_{ij} é o tensor de segunda ordem designado por polarizabilidade eléctrica.

Admitindo que a molécula pode rodar livremente, a polarizabilidade média é

definida como [23]:

$$\bar{\alpha} = \frac{1}{3} (\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}) \quad (2.61)$$

Os valores de polarizabilidade eléctrica (uma variação no momento dipolar de 1 Debye (1D) por unidade atómica de campo eléctrico corresponde à polarizabilidade volumétrica de 0.0584 \AA^3) média, que são apresentados no capítulo 6, foram determinados usando a aproximação CNDO no cálculo da estrutura electrónica para a geometria molecular fixa de equilíbrio e campos eléctricos aplicados com a intensidade de $5.14 \times 10^7 \text{ V/m}$ ($= 10^{-4}$ unidades atómicas).

Apesar da polarizabilidade eléctrica média calculada por este método apenas reflectir alterações na distribuição electrónica do sistema molecular em resposta ao campo eléctrico aplicado, as alterações no momento dipolar eléctrico induzido resultantes desta polarização electrónica e de alterações na configuração geométrica dos núcleos (devido a alterações na separação internuclear e rotações do sistema molecular com vista a alinhar o momento dipolar eléctrico permanente e/ou induzido com o campo aplicado) são sempre consideradas quando se estuda a reacção dinâmica de um sistema molecular no seio de um campo eléctrico.

2.1.7 Probabilidades de transição electrónica

A emissão de luz em díodos electroluminescentes orgânicos é um fenómeno quântico que resulta da transição electrónica radiativa em excitações moleculares singuleto (moléculas excitadas com spin nulo), devido à junção de duas cargas de sinais opostos injectadas na mesma molécula (uma lacuna é injectada na orbital molecular ocupada de mais alta energia (HOMO) e um electrão é injectado na orbital molecular não ocupada de mais baixa energia (LUMO)), como se mostra na figura 2.1. Para se estudar a probabilidade de emissão de luz nestes dispositivos é necessário calcular as funções de onda electrónica da molécula nos estados singuleto fundamental e excitado de mais baixa energia, bem como usar a teoria electrodinâmica quântica [59–61]. De acordo com a electrodinâmica quântica, a probabilidade por unidade de tempo para a emissão estimulada de um fóton na transição electrónica do estado excitado singuleto de menor energia, Ψ_{elec}^i , com energia E_{elec}^i , para o estado fundamental singuleto, Ψ_{elec}^f , com energia E_{elec}^f

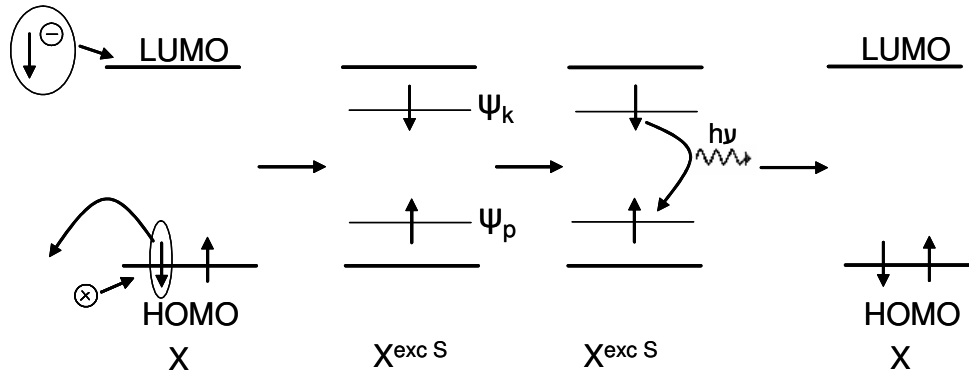


Figura 2.1: Esquema da formação e recombinação radiativa do excitão molecular singuleto, X^{excS} , por um mecanismo de injeção no sistema molecular de um electrão na orbital LUMO e de uma lacuna na orbital HOMO, retirado da referência [58].

($E_{elec}^f < E_{elec}^i$), em todas as direcções, em unidades atómicas, é dada por [60]:

$$W_{if} = \frac{2\pi}{c} E_{if} \left| \int (\Psi_{elec}^f)^* \sum_{j=1}^N \vec{r}_j \Psi_{elec}^i d\tau \right|^2 \quad (2.62)$$

onde c é a velocidade da luz, $E_{if} = |E_{elec}^i - E_{elec}^f|$ é a energia do fóton emitido e o somatório $\sum_{j=1}^N \vec{r}_j$ é sobre todos os electrões. A dedução desta expressão pode ser encontrada na referência [60]. Esta probabilidade de emissão estimulada refere-se a um fóton incidente, por unidade de área, por unidade de tempo e por unidade de frequência.

Dentro da aproximação que ignora as alterações da geometria molecular e as alterações das orbitais de campo autocoerente, resultantes da transição electrónica, a probabilidade por unidade de tempo para a emissão estimulada de um fóton, associado à transição de um electrão da orbital molecular ocupada de mais alta energia, ψ_k , para a orbital molecular não ocupada de mais baixa energia, ψ_p , no sistema molecular excitado singuleto de menor energia, será dada por:

$$W_{kp} = \frac{2\pi}{c} E_{kp} \left| \int \psi_p^* \sum_{j=1}^N \vec{r}_j \psi_k d\tau \right|^2 \quad (2.63)$$

onde os símbolos mantêm o mesmo significado da equação 2.62 e as energias envolvidas no cálculo da energia do fóton emitido são as energias das orbitais moleculares ψ_k e ψ_p .

2.1.8 Análise vibracional e cálculo dos espectros de absorção na região do infravermelho

A energia interna da molécula aumenta se os seus núcleos se deslocarem da posição de equilíbrio. O cálculo da energia potencial para descrever os movimentos vibracionais dos núcleos da molécula em torno da sua posição de equilíbrio é complexo. Contudo, para vibrações moleculares com pequenas amplitudes podemos expandir em série de Taylor a função energia potencial para o movimento dos núcleos à volta da sua posição de equilíbrio [23, 46, 62]

$$E_{int} = (E_{int})_{eq} + \sum_{A=1}^M \left(\frac{\partial E_{int}}{\partial \xi_A} \right)_{eq} \xi_A + \frac{1}{2} \sum_{A=1}^M \sum_{B=1}^M \left(\frac{\partial^2 E_{int}}{\partial \xi_A \partial \xi_B} \right)_{eq} \xi_A \xi_B + \dots \quad (2.64)$$

onde ξ_A representa o deslocamento do núcleo do átomo A da sua posição de equilíbrio e o índice eq corresponde à geometria de equilíbrio da molécula. Como para a geometria de equilíbrio do sistema molecular E_{int} tem um valor mínimo, o seu gradiente é nulo. Assim, desprezando os termos de ordem superior a ξ^2 obtemos:

$$E_{int} = (E_{int})_{eq} + \frac{1}{2} \sum_{A,B} k_{AB} \xi_A \xi_B \quad (2.65)$$

onde k_{AB} , designado por constante da força, é dado por

$$k_{AB} = \left(\frac{\partial^2 E_{int}}{\partial \xi_A \partial \xi_B} \right)_{eq} \quad (2.66)$$

À semelhança do que fizemos secção 2.1.2, o problema do movimento de vibração dos núcleos em torno da sua posição de equilíbrio pode ser resolvido usando as leis da mecânica clássica

$$m_A^n \frac{d^2 \xi_A}{dt^2} = - \frac{\partial E_{int}}{\partial \xi_A} \quad (2.67)$$

O primeiro passo na simplificação das equações 2.67 é feito introduzindo os deslocamentos ponderados dos núcleos

$$G_A = (m_A^n)^{1/2} \xi_A \quad (2.68)$$

onde m_A^n é a massa do núcleo do átomo A que sofre o deslocamento ξ_A em relação à sua posição de equilíbrio. Substituindo estes deslocamentos ponderados na equação 2.67 e rearranjando a equação resultante, obtemos

$$\frac{d^2 G_A}{dt^2} + \sum_{B=1}^M \Lambda_{AB} G_B = 0 \quad (2.69)$$

onde $A = 1, 2, \dots, M$ e

$$\Lambda_{AB} = \frac{k_{AB}}{(m_A^n m_B^n)^{1/2}} = \left(\frac{\partial^2 E_{int}}{\partial G_A \partial G_B} \right)_{eq} \quad (2.70)$$

A resolução das equações 2.69 é ainda difícil devido aos termos cruzados ($A \neq B$) resultante do acoplamento entre as vibrações dos vários núcleos da molécula. A decomposição dos osciladores harmónicos acoplados numa colecção de osciladores independentes, chamados modos normais, pode ser conseguida definindo coordenadas normais G_S^N como combinações lineares das coordenadas ponderadas G_A

$$G_S^N = \sum_{A=1}^M l_{SA} G_A \quad (2.71)$$

tais que as equações 2.69 podem ser escritas na forma

$$\frac{d^2 G_S^N}{dt^2} + \lambda_S G_S^N = 0 \quad (2.72)$$

com $S = 1, 2, \dots, M$. As soluções gerais destas equações são

$$G_S^N = A_S \text{sen}(\lambda_S^{1/2} t + b_S) \quad (2.73)$$

Os modos normais são definidos como modos de vibração das moléculas onde os respectivos movimentos dos núcleos atingem o seu deslocamento máximo e mínimo ao mesmo tempo. A frequência de vibração dos núcleos da molécula em cada um dos modos normais é dada por

$$\nu_S = \frac{\lambda_S^{1/2}}{2\pi} \quad (2.74)$$

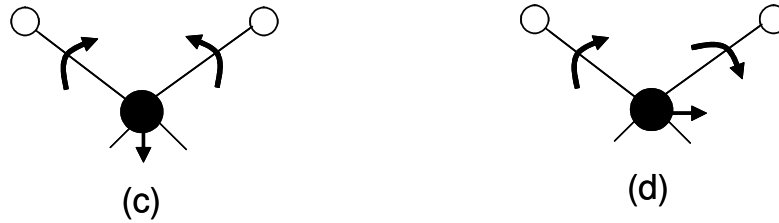
Estes modos podem ser expressos em termos de estiramentos da ligação entre

os átomos e deformações do ângulo entre ligações como é mostrado na figura 2.2.

(1) Deformação axial



(2) Deformação angular no plano



(3) Deformação angular fora do plano



Figura 2.2: Movimento dos átomos num grupo metileno ligado a uma cadeia polimérica correspondente aos seguintes modos normais de vibração: (1) deformação axial - (a) estiramento simétrico (symmetric stretching); (b) estiramento assimétrico (asymmetric stretching); (2) deformação angular no plano - (c) flexão (bending); (d) balançar (rocking); (3) deformação angular fora do plano - (e) sacudir (wagging); (f) torção (twisting). Os sinais \times e \bullet indicam movimentos para dentro e para fora do plano do desenho, respectivamente.

Quando a radiação infravermelha interage com uma molécula, os seus núcleos movem-se para criar um dipolo molecular que esteja sincronizado com o dipolo eléctrico oscilante da radiação. A radiação infravermelha pode ser absorvida pela molécula se a sua frequência corresponder à frequência de um modo normal de vibração e se o momento dipolar eléctrico da molécula variar no decurso da vibração normal. A intensidade da radiação infravermelha absorvida com a mesma frequência do modo normal S é proporcional ao quadrado da variação no momento dipolar [62]

$$I_S = B \left[\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial G_S^N} \right]^2 \quad (2.75)$$

onde $\vec{\mu}$ é o momento dipolar da molécula, G_S^N é o deslocamento da coordenada normal S do movimento de vibração nuclear e B é a constante de proporcionalidade,

que nos cálculos semiempíricos do HyperChem [46] é dada por:

$$B = \frac{\pi N_A g_S}{3000 \ln(10) c^2} \quad (2.76)$$

em que N_A é o número de Avogadro (mol^{-1}), c é a velocidade da luz ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$) e g_S é o factor de degenerescência do modo normal S .

2.1.9 As aplicações computacionais: CHEMOS e HyperChem

Os programas CHEMOS e HyperChem são duas ferramentas computacionais poderosas que permitem calcular uma grande variedade de propriedades moleculares, estáticas e dinâmicas, com o recurso a diferentes métodos de cálculo. As descrições pormenorizadas destes programas e das suas potencialidades de aplicação, embora estando fora do âmbito desta Tese, podem ser encontradas no manual de utilização do programa HyperChem [46] e nas Teses de doutoramento de D. Wallace [13] e M. Ramos [12]. As semelhanças e diferenças entre os dois programas computacionais usados nesta Tese e as propriedades moleculares que podem ser obtidas por cada um deles estão descritas no organigrama da figura 2.3.

Embora corramos o risco de repetir afirmações já apresentadas, parece-nos conveniente identificar neste momento as propriedades moleculares que foram obtidas com os programas CHEMOS e HyperChem. Com a excepção dos cálculos da polarizabilidade eléctrica, do espectro vibracional e da distância intermolecular de equilíbrio que foram efectuados com o programa Hyperchem, todos os restantes cálculos das propriedades moleculares dos sistemas em estudo, cujos resultados são pormenorizadamente discutidos nos capítulos 3, 4, 5 e 6, foram efectuados com o programa CHEMOS. A principal razão para o uso intensivo do programa CHEMOS na obtenção da grande maioria dos resultados moleculares apresentados nesta Tese, reside no facto deste programa permitir ter acesso a todas as propriedades calculadas durante as simulações dinâmicas e não apenas aos resultados finais, como geralmente acontece com o programa HyperChem.

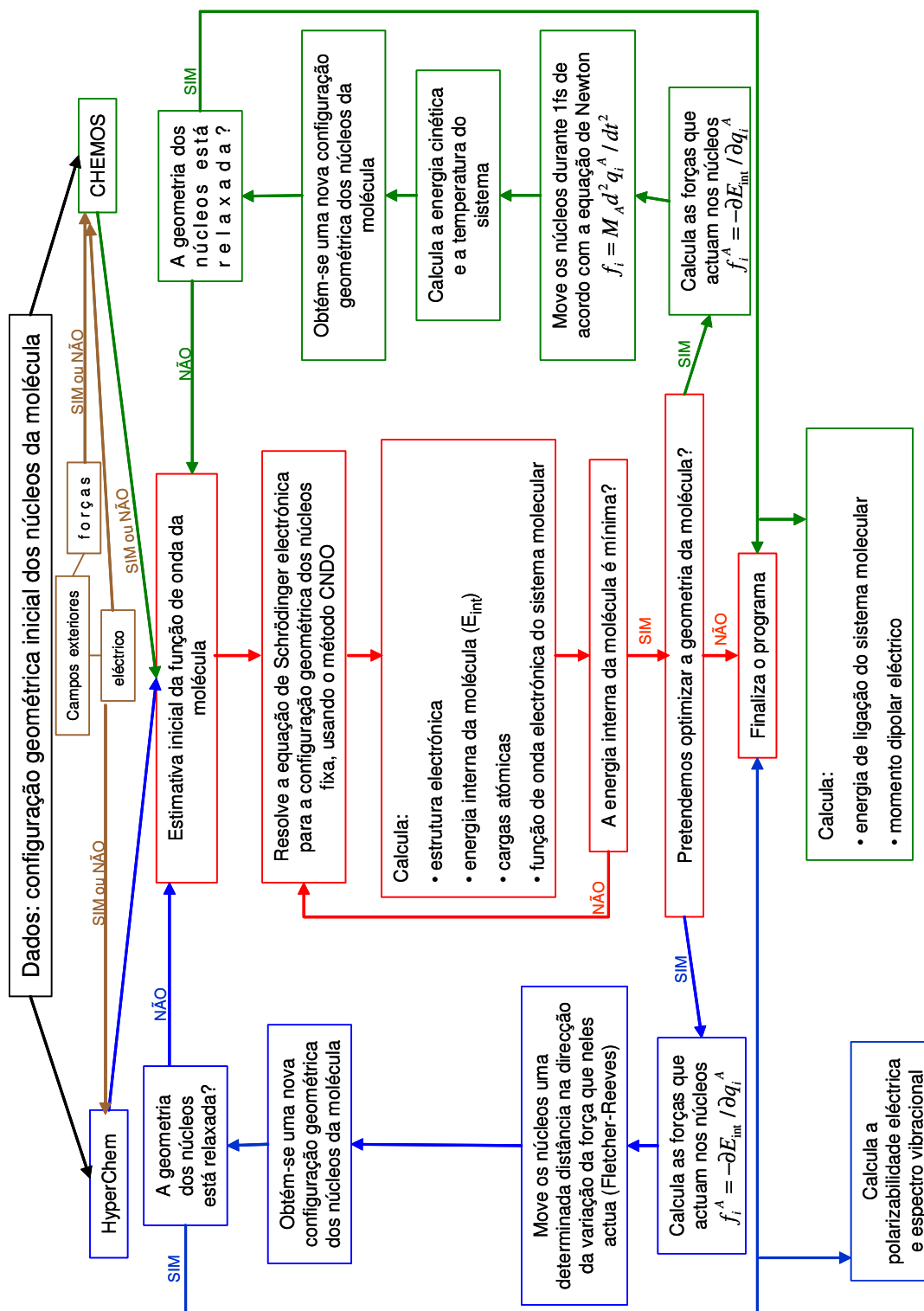


Figura 2.3: Organograma do cálculo das propriedades moleculares cujos resultados são apresentados nos capítulos 3, 4, 5 e 6.

2.2 Método de simulação do transporte de electrões e lacunas em filmes poliméricos

Os díodos poliméricos electroluminescentes mais simples são constituídos por uma camada muito fina de um polímero conjugado intercalada entre dois eléctrodos planos, aos quais se aplica uma diferença de potencial constante. Estes filmes são constituídos por moléculas poliméricas com diferentes comprimentos e orientações e as suas propriedades eléctricas são determinadas não só pelas propriedades moleculares, mas também pela morfologia do filme polimérico (arranjo molecular). Como os filmes poliméricos raramente são cristalinos e quer os processos intramoleculares quer intermoleculares afectam o transporte de carga e a eficiência destes dispositivos, modelos de transporte de carga unidimensionais macroscópicos baseados na teoria de bandas [63–68] não são adequados para simular o funcionamento dos mesmos. Assim, para se simular os processos que estão na base do funcionamento destes dispositivos, é necessário construir a estrutura polimérica a uma escala de comprimento mesoscópica (entre 1 nm e 1 mm), que é uma escala intermédia entre a atomística (regime de átomos discretos) e a macroscópica (regime onde a estrutura interna do material não é visível), e estabelecer regras para a injeção e evolução das cargas no interior da camada polimérica. O modelo mesoscópico do transporte de carga bipolar em filmes poliméricos que iremos seguidamente descrever, implementado no programa DIODO e cujos resultados são apresentados no capítulo 4, distingue-se do modelo denominado por *Gaussian Hopping Model* [69] e suas derivações por incluir não só as propriedades intramoleculares (energias de ionização, afinidades electrónicas e transporte de carga ao longo das moléculas poliméricas) mas também os arranjos das moléculas que constituem a camada polimérica.

Para simular a injeção, transporte e recombinação de carga bipolar em díodos poliméricos, o programa DIODO procede à execução computacional das operações apresentadas no organigrama da figura 2.4, que serão seguidamente descritas em mais detalhe.

2.2.1 A construção das redes poliméricas

Um polímero conjugado é constituído por segmentos moleculares rectilíneos com uma distribuição estatística de comprimentos e diferentes graus de orientação relativamente à superfície dos eléctrodos.

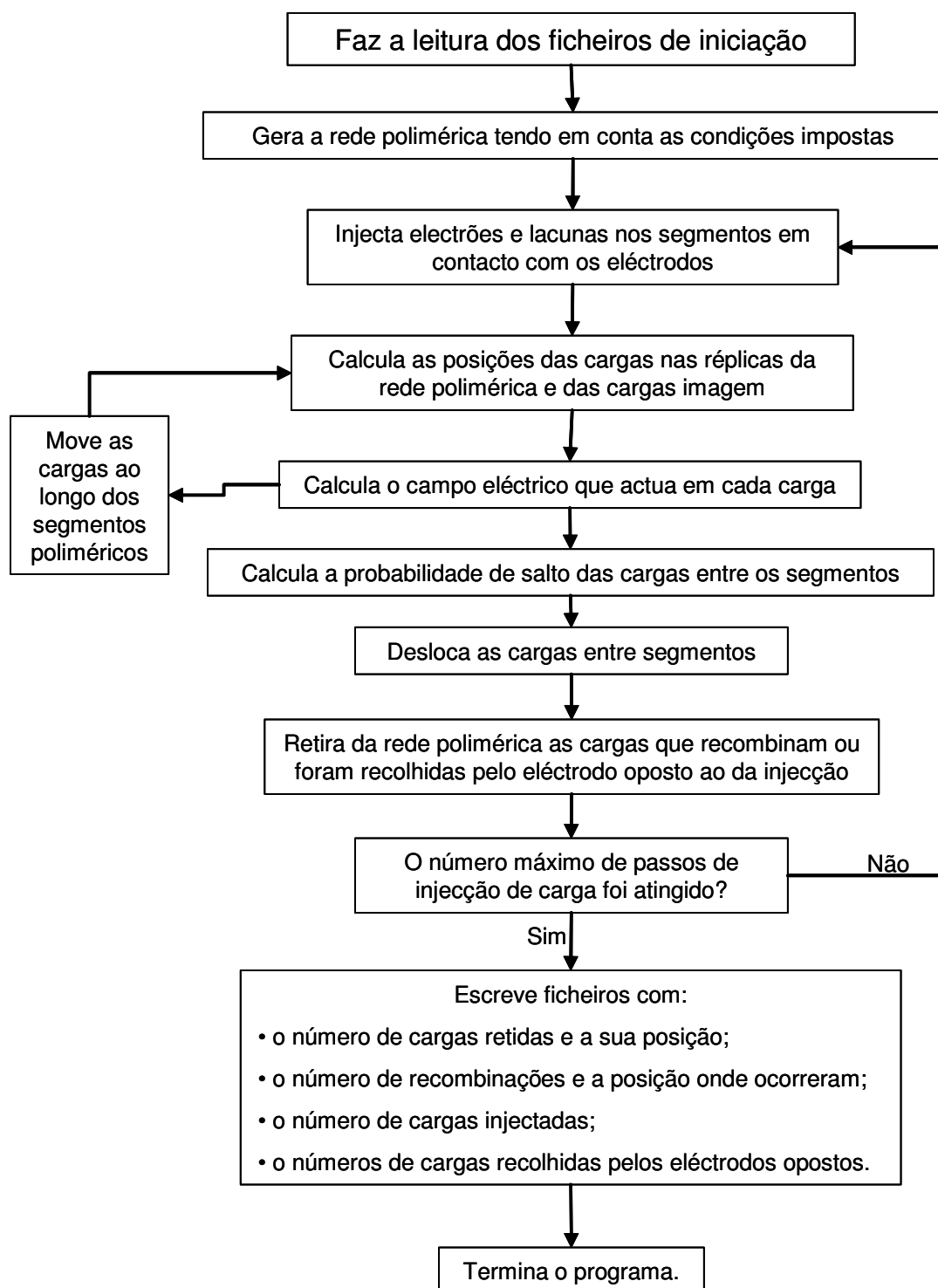


Figura 2.4: Organigrama das operações computacionais efectuadas pelo programa DI-ODO cujos resultados são apresentados no capítulos 4.

Para se construírem as redes poliméricas usadas neste trabalho, colocaram-se aleatoriamente no interior de uma célula com a forma de um paralelepípedo (com bases quadradas de dimensões previamente definidas, que representam a superfície dos eléctrodos, e altura correspondente à espessura da camada polimérica) segmentos poliméricos conjugados, com uma determinada distribuição estatística de comprimentos e uma orientação do eixo do segmento, fixa ou aleatória, relativamente à superfície das bases. O filme polimérico é obtido replicando esta célula nas direcções paralelas à superfície das bases (ver figura 2.5).

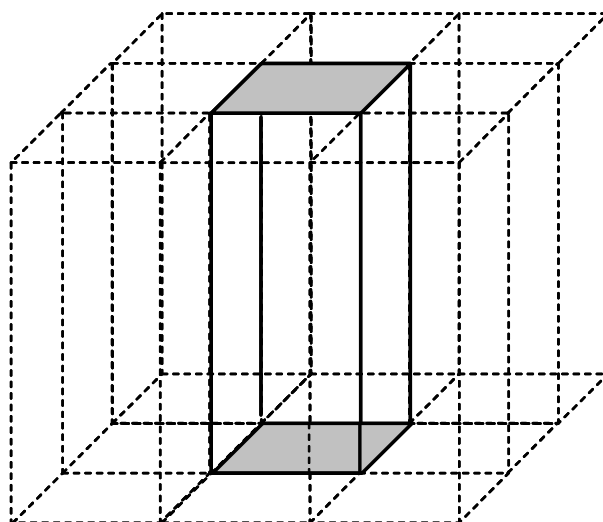


Figura 2.5: Diagrama esquemático da região ocupada pela rede polimérica (traço contínuo e com a superfície de ambos os eléctrodos a sombreado) e das oito réplicas envolventes (a tracejado).

Na construção das redes poliméricas foi estabelecida uma distância mínima entre os eixos dos segmentos conjugados de forma a garantir a não existência de sobreposição, fisicamente não aceitável, entre diferentes segmentos conjugados. A posição espacial do centro de massa dos monómeros, de cada segmento, foi calculada considerando uma geometria molecular rígida, e não admitindo qualquer processo de relaxação e optimização dessa geometria, resultante da interacção entre segmentos conjugados adjacentes.

2.2.2 As regras utilizadas para a injeção e transporte de carga

Uma vez construídas as redes poliméricas, são aí injectados um número pré-determinado de pares de electrões e lacunas a uma taxa fixa. Os electrões são

injectados a partir do cátodo e as lacunas a partir do ânodo, em segmentos conjugados ligados aos eléctrodos por contactos óhmicos, escolhidos aleatoriamente. Cada uma das réplicas, da rede construída, vai conter um número e tipo de cargas idênticas às injectadas nessa rede e com uma localização relativa idêntica (ver figura 2.6).

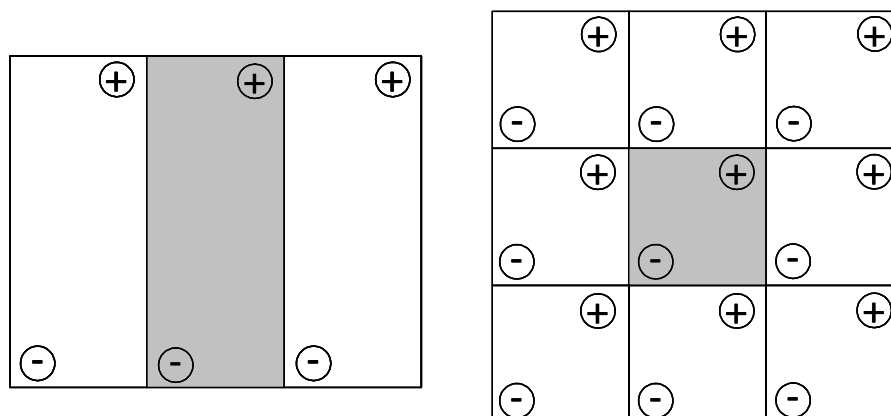


Figura 2.6: Diagrama esquemático da região ocupada pela rede polimérica (a sombreado) e das réplicas envolvidas, vista de perfil (lado esquerdo) e de topo (lado direito), bem como da localização das cargas injectadas nessa rede e respectivas réplicas.

Novas cargas são injectadas na rede polimérica ao mesmo tempo que as cargas lá existentes se movem para segmentos conjugados vizinhos. Antes que isso aconteça, calcula-se o campo eléctrico que actua em cada carga resultante do campo exterior aplicado, do campo criado pela distribuição de electrões e lacunas na rede polimérica construída e nas suas réplicas, bem como do campo criado pelas imagens dessas cargas em ambos os eléctrodos devido à polarização dos mesmos. Nestes cálculos considerou-se que a constante dieléctrica do meio polimérico tinha o valor de 3.0 [63] e que as cargas eram pontuais, não sendo o seu efeito substituído por um valor médio. Sob o efeito deste campo eléctrico local, cada carga injectada num determinado monómero move-se ao longo do respectivo segmento conjugado para uma nova posição energeticamente mais favorável (mobilidade de carga intramolecular).

Depois de ter sido efectuado o movimento de cargas intramolecular, calcula-se novamente o campo eléctrico que actua em cada carga e determina-se a probabilidade de cada uma delas saltar do segmento onde está localizada, i , para o monómero mais próximo dos segmentos conjugados vizinhos, j , através da ex-

pressão [70]:

$$P_{ij} = w_{ij} \left(\sum_{i \neq j} w_{ij} \right)^{-1} \quad (2.77)$$

onde

$$w_{ij} = w_0 \left[\frac{1}{2} (\cos \theta + 1) \right] \exp \left(-\frac{R_{ij} - R_0}{R_0} \right) \begin{cases} \exp(-\Delta E_{ij}/(k_B T)) & \text{para } \Delta E_{ij} > 0 \\ 1 & \text{para } \Delta E_{ij} \leq 0 \end{cases} \quad (2.78)$$

em que w_0 é a taxa de salto máxima que tem um valor constante, considerado 1 neste trabalho, θ é o ângulo entre a direcção da força eléctrica que actua na carga e a direcção de salto, R_{ij} é a distância de salto, R_0 é a distância mínima entre os centros de massa de dois monómeros de segmentos vizinhos permitida na construção das redes poliméricas, ΔE_{ij} é a barreira de energia que a carga tem de ultrapassar durante o salto entre os segmentos i e j , k_B é a constante Boltzmann e T é a temperatura a que ocorrem as simulações (considerada neste trabalho como sendo a temperatura ambiente).

O valor de ΔE_{ij} depende da altura da barreira de energia para o salto da carga entre os segmentos conjugados i e j , na ausência de campo eléctrico aplicado, que está directamente relacionada com as energias de ionização e afinidades electrónicas desses segmentos, e do efeito da diferença de potencial entre as duas posições de salto.

As cargas localizadas num segmento conjugado só podem saltar para um segmento vizinho (mobilidade de carga intermolecular) se w_{ij} for superior a 10^{-5} , caso contrário permanecem nesse segmento até que um novo arranjo de cargas no interior da rede polimérica permita o seu movimento intermolecular. Se houver mais do que um segmento vizinho para o qual a carga possa saltar, há uma transferência de carga intermolecular para um dos segmentos cuja probabilidade de salto seja superior a 90%, relativamente à probabilidade mais alta, escolhido aleatoriamente.

As cargas injectadas na rede polimérica podem ser retiradas da mesma por dois processos: podem sofrer recombinação se, quando saltam para um segmento vizinho, encontram uma carga de sinal contrário (recombinação intramolecular) ou podem ser recolhidas pelo eléctrodo oposto se, após terem percorrido toda a espessura da rede polimérica, saltarem para um segmento conjugado em contacto com esse eléctrodo.

Capítulo 3

Processos de injeção e transporte de carga à escala molecular

Desde 1990 que o poli(para-fenileno vinileno) (PPV) e os seus derivados têm suscitado muito interesse na comunidade científica devido às suas potencialidades de aplicação em díodos emissores de luz (LEDs). Apesar do transporte dos portadores de carga ao longo das moléculas poliméricas ser um dos factores que influencia a eficiência desses díodos electroluminescentes (PLEDs), existem poucos trabalhos publicados relacionados com a mobilidade de carga intramolecular no PPV e seus derivados. Estimativas do valor dessa mobilidade foram obtidas para o PPV através de cálculos teóricos [71, 72] e para o poli[2-metoxi-5-(2'-etil hexoxi)-1,4-fenileno vinileno] (MEH-PPV) a partir de dados experimentais [73].

A substituição de átomos de hidrogénio de uma cadeia de PPV por outros grupos químicos leva ao aparecimento de novas propriedades electrónicas à escala molecular, que irá afectar todas as propriedades dos PLEDs fabricados com estes materiais. Na secção 3.1 são descritos os resultados dos cálculos de dinâmica molecular quântica autocoerente, que nos permitem obter informações sobre os efeitos dos grupos metoxi e ciano nas propriedades moleculares do PPV, e que desempenham um papel importante no funcionamento dos PLEDs. Nesta secção focaremos a nossa atenção no efeito da variação do comprimento das cadeias poliméricas nas energias de ionização e afinidade electrónica, na distribuição da carga injectada numa cadeia polimérica e nos defeitos estruturais induzidos, bem como na mobilidade intramolecular dos portadores de carga na presença de um campo eléctrico. Estas propriedades serão incluídas na modelação de PLEDs de PPV e seus derivados, à escala nanométrica, cujos resultados vão ser apresentados no

próximo capítulo.

Estudos teóricos recentes sugeriram que as cadeias de PPV e seus derivados são formadas por vários segmentos planos, com comprimentos de conjugação de dimensões nanométricas ligados por torções ou dobras [74]. Uma torção substancial entre dois segmentos conjugados planos, numa cadeia de um polímero não só causa uma quebra de conjugação como também altera a mobilidade dos electrões e lacunas ao longo dessa cadeia, o que deverá ter implicações no transporte de carga através desse material polimérico. Na secção 3.2 utilizámos os resultados provenientes de cálculos de dinâmica molecular quântica autocoerente para obter informações sobre a intensidade dos campos eléctricos necessários para iniciar o movimento das cargas injectadas (electrões ou lacunas) em segmentos de PPV, planos e perpendiculares entre si com diferentes comprimentos de conjugação, através da torção existente entre si. O efeito da intensidade do campo eléctrico no valor de mobilidade dos portadores de carga, para cadeias com diferentes comprimentos de conjugação, foi também obtido pelo mesmo método.

O estudo da transferência electrónica entre eléctrodos metálicos através de moléculas orgânicas conjugadas não poliméricas, ligadas a esses eléctrodos, tornou-se importante devido à possibilidade de aplicação dessas moléculas em dispositivos electrónicos moleculares [75]. Na secção 3.3 são descritos os cálculos de dinâmica molecular quântica autocoerente realizados para o sistema constituído por uma molécula simétrica [9,10-Bis((2'-para-mercaptofenil)-etil)-antraceno] ou uma assimétrica [1,4-Bis((2'-para-mercaptofenil)-etil)-2-acetil-amino-5-nitro-benzeno] ligada a dois átomos metálicos pertencentes aos eléctrodos. São também discutidos alguns problemas relacionados com a transferência electrónica através dessas moléculas, nomeadamente os efeitos da variação da intensidade e sentido do campo eléctrico aplicado entre os eléctrodos e da distância entre si.

Outro potencial candidato para ser usado na electrónica molecular é o ADN (ácido desoxirribonucléico) devido à elevada especificidade de ligação entre as suas cadeias e à possibilidade de se sintetizarem moléculas de ADN com a sequência de bases que se pretender. Motivado por estas potenciais aplicações, foram realizados numerosos estudos de transporte de carga no ADN que revelaram diferentes comportamentos electrónicos: uns sugerem que o ADN é um bom condutor à temperatura ambiente [76] e um semiconductor a baixas temperaturas [77], outros dizem que é um semiconductor [78–81], enquanto outros sugerem que o ADN se comporta como um isolador [82–84]. Esta variedade de comportamentos pode ser devida a diferenças na sequência de bases e estrutura do ADN. Na secção 3.4 ire-

mos apresentar os resultados de cálculos de dinâmica molecular quântica que nos permitem identificar os efeitos das bases e da estrutura das moléculas de ADN na energia de ionização, na afinidade electrónica e no potencial químico dessas moléculas, bem como na transferência de carga intramolecular e relacionar esses efeitos com as propriedades de condução do ADN medidas experimentalmente.

3.1 Efeito de substituintes no PPV

Nos LEDs de PPV ou dos seus derivados, a camada activa é constituída por moléculas desses polímeros com diferentes comprimentos, curvaturas e orientações. A eficiência destes dispositivos poliméricos depende, entre outros factores, das propriedades dessas moléculas. Do ponto de vista experimental, a electroluminescência obtida através da injeção de electrões (ou lacunas) em moléculas poliméricas a partir da ponta de prova do microscópio electrónico de efeito de túnel (*Scanning Tunnelling Microscope* - STM) tem sido a única forma de se obter informação sobre a influência das propriedades electrónicas, à escala molecular, no funcionamento dos PLEDs [85]. A nível teórico, tem havido muitos estudos sobre o efeito de substituintes no hiato de energia entre a orbital molecular de maior energia ocupada (HOMO) e a orbital de menor energia não ocupada (LUMO) do PPV [86]. No entanto, estes estudos ignoram completamente os efeitos da variação do comprimento das moléculas poliméricas e da sua possível curvatura na alteração destas propriedades intramoleculares, apesar das mesmas influenciarem directamente as barreiras de energia que controlam a mobilidade de carga intermolecular no PPV e seus derivados.

Nesta secção iremos apresentar os efeitos da introdução de grupos ciano (CN) ou metoxi (MeO) em moléculas de PPV isoladas (ver figura 3.1) e avaliar as consequências em termos de geometria molecular, distribuição de carga, defeitos estruturais induzidos pela injeção de carga, energia de ionização, afinidade electrónica e transporte de carga ao longo dessas moléculas. Começamos por apresentar os valores obtidos para as propriedades estáticas de moléculas com 16 monómeros nos seus estados neutro e com carga. Seguidamente iremos apresentar o efeito desses substituintes, tais como na energia de ionização (I) e na afinidade electrónica (A) de moléculas com diferentes comprimentos. Finalmente serão apresentados os resultados relacionados com a mobilidade da carga injectada (electrões e lacunas) ao longo das moléculas de PPV, com e sem substituintes. Os efeitos da posição de substituição e da conformação também vão ser discutidos.

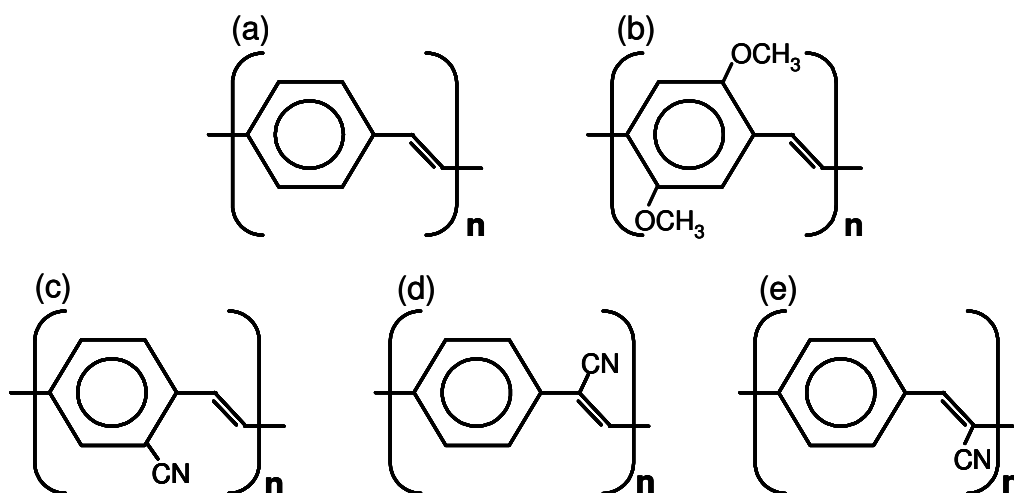


Figura 3.1: Estrutura química dos polímeros investigados: (a) poli(para-fenileno vinileno) (PPV); (b) poly(2,5-dimetoxi para-fenileno vinileno) (DMeO-PPV); (c) poly(2-ciano para-fenileno vinileno) (2-CN-PPV); (d) poli(7-ciano para-fenileno vinileno) (7-CN-PPV); (e) poli(8-ciano para-fenileno vinileno) (8-CN-PPV).

Alguns dos resultados desta secção serão utilizados como parâmetros numa modelação à escala mesoscópica (escala de comprimentos intermédia entre as escalas atomística e macroscópica) de PLEDs utilizando estes polímeros como materiais activos, que será descrita no capítulo 4.

3.1.1 Geometria molecular otimizada

O efeito da presença de grupos ciano na geometria das moléculas de PPV, no seu estado fundamental, foi obtido usando moléculas planas de poly(2-ciano para-fenileno vinileno) (2-CN-PPV), poli(7-ciano para-fenileno vinileno) (7-CN-PPV) e poli(8-ciano para-fenileno vinileno) (8-CN-PPV) com 16 monómeros. As estruturas moleculares optimizadas são mostradas na figura 3.2. Os grupos substituintes de ciano induzem uma distorção no esqueleto do PPV no plano molecular. A distorção é maior quando os grupos ciano estão ligados aos anéis fenileno do que quando estão ligados aos segmentos vinileno, apesar de se verificar que a posição de substituição praticamente não afecta a energia interna da molécula, conforme se pode ver na tabela 3.1.

O efeito da presença de grupos metoxi na geometria das moléculas de PPV, no seu estado fundamental, foi obtido usando duas moléculas planas de DMeO-PPV com 16 monómeros e com diferentes conformações ao nível dos monómeros, resultante da diferente colocação dos grupos metoxi. As estruturas moleculares

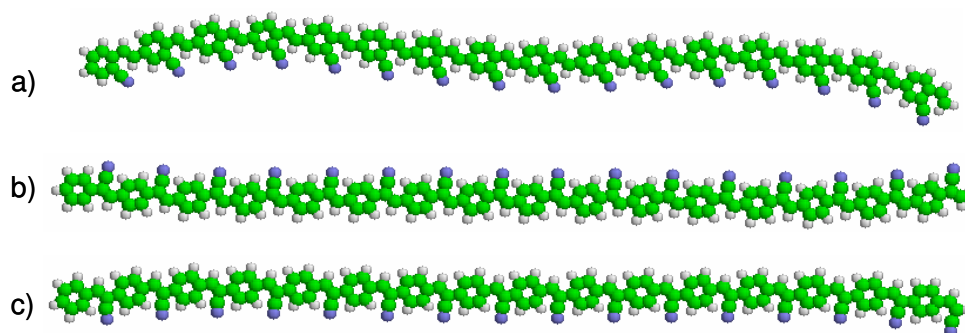


Figura 3.2: Geometria otimizada das seguintes moléculas de CN-PPV: (a) 2-CN-PPV; (b) 7-CN-PPV; (c) 8-CN-PPV.

	Energia interna (eV)
2-CN-PPV	-1268.0
7-CN-PPV	-1268.1
8-CN-PPV	-1268.1

Tabela 3.1: Energia interna (em eV) das moléculas de CN-PPV, com 16 monómeros, cuja geometria otimizada é mostrada na figura 3.2.

otimizadas são mostradas na figura 3.3.

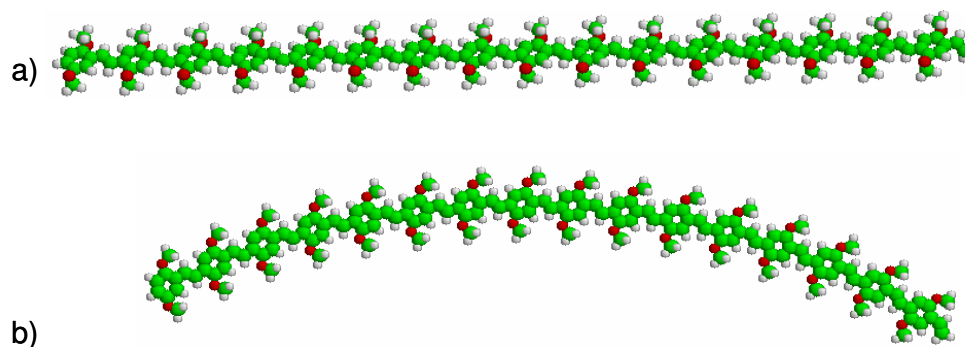


Figura 3.3: Geometria otimizada de duas moléculas de DMeO-PPV com diferentes conformações: (a) cadeia linear; (b) cadeia curvilínea.

Quando os átomos de oxigênio e carbono dos grupos metoxi se encontram no mesmo plano do esqueleto da cadeia, a distorção induzida é responsável pela curvatura que se observa na figura 3.3b e a energia interna é ligeiramente superior (ver tabela 3.2).

Energia interna (eV)	
Cadeia linear	-1852.6
Cadeia curvilínea	-1851.9

Tabela 3.2: Energia interna (em eV) das duas moléculas de DMeO-PPV, com 16 monómeros, cuja geometria otimizada é mostrada na figura 3.3.

3.1.2 Análise da energia interna

O efeito da carga injectada (electrões e lacunas) no PPV com substituintes é idêntico para moléculas com 2 ou mais monómeros no DMeO-PPV e com 4 ou mais monómeros no CN-PPV, independentemente da posição de substituição. Na figura 3.4 representa-se o efeito da carga molecular na energia interna por monómero para o DMeO-PPV e 8-CN-PPV, sendo este último representativo do comportamento dos 2-CN-PPV e 7-CN-PPV. Para estes comprimentos os iões negativos são

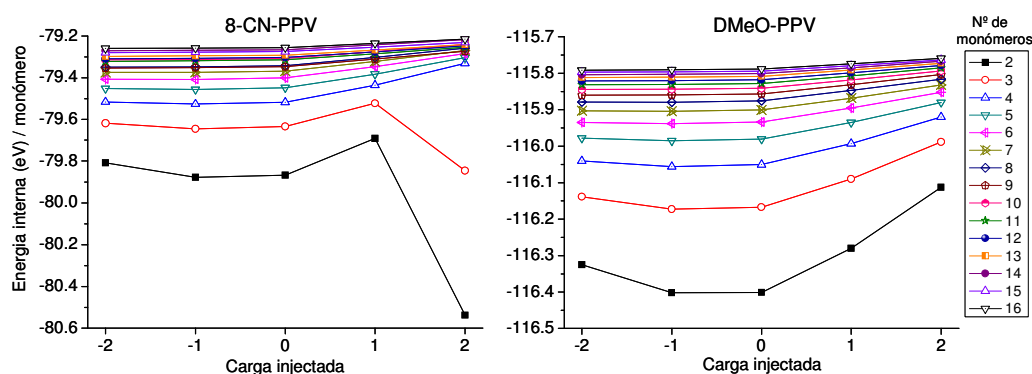


Figura 3.4: Energia interna por monómero das moléculas e respectivos iões de 8-CN-PPV e DMeO-PPV para diferentes comprimentos (de 2 a 16 monómeros).

mais estáveis. No entanto, no caso dos iões negativos, os mononegativos são mais estáveis do que os binegativos nas cadeias com comprimentos entre 4 e 6 monómeros para o 8-CN-PPV e 7-CN-PPV e entre 4 e 7 monómeros para o 2-CN-PPV e DMeO-PPV. Em todos os casos, os iões monopositivos são mais estáveis do que os iões bipoisitivos.

Nos ciano-PPV com 2 e 3 monómeros, o efeito da injeção de carga é muito diferente. Para as três posições de substituição, esta molécula só é mais estável quando carregada bipoisitivamente e menos estável quando carregada monopositivamente.

3.1.3 Distribuição de carga

O efeito da presença de grupos ciano ou metoxi na carga dos átomos do esqueleto das moléculas derivadas do PPV e dos seus iões moleculares foi obtido considerando moléculas de 16 monómeros com carga nula, ± 1 e ± 2 . No caso do DMeO-PPV apenas são apresentados os resultados da molécula cujo esqueleto é linear (ver figura 3.3 a).

Durante o processo de formação dos derivados do PPV, os grupos substituintes (ciano ou metoxi) ligam-se aos radicais das moléculas de PPV. Como os potenciais químicos (equação 2.52 definida na secção 2.1.3) dos radicais do PPV (um ou dois monorradicais por monómero) são inferiores aos dos grupos ciano e metoxi, durante a formação da ligação entre esses radicais e os grupos substituintes, ocorre uma transferência de electrões do esqueleto para o substituinte até que a diferença entre os respectivos potenciais químicos se anule (ver tabela 3.3). Como

Polímero	Potencial Químico (eV)	
	Radical do PPV	Radical dos Substituintes
2-CN-PPV	5.08	8.90
DMeO-PPV	5.14	6.72

Tabela 3.3: Potencial químico (em eV) dos radicais do PPV e dos substituintes das cadeias neutras de 2-CN-PPV e de DMeO-PPV, com 16 monómeros.

consequência, os grupos substituintes ficam com excesso de carga negativa e o esqueleto fica carregado positivamente (ver tabela 3.4).

Polímero	Carga ($\times 1.6 \times 10^{-19}C$)							
	Esqueleto			Substituintes				
	C	H	TOTAL	C	N	H	O	TOTAL
PPV	1.36	-1.36	0.00					0.00
2-CN-PPV	1.58	-0.11	1.47	1.38	-2.84			-1.47
7-CN-PPV	1.65	-0.28	1.37	1.43	-2.80			-1.37
8-CN-PPV	1.66	-0.28	1.38	1.52	-2.90			-1.38
DMeO-PPV	4.00	-0.13	3.87	7.05		-3.09	-7.82	-3.87

Tabela 3.4: Distribuição de carga pelos átomos do esqueleto e dos substituintes de derivados de PPV neutros, com 16 monómeros.

Apesar dos grupos ciano e metoxi retirarem ambos electrões do esqueleto da cadeia, a distribuição de carga nos átomos do esqueleto é diferente para os dois

tipos de substituinte. Verifica-se que o átomo de carbono do anel benzílico ligado ao grupo ciano fica carregado negativamente (ver figura 3.5a), enquanto que no caso do grupo metoxi o carbono ligado ao substituinte fica carregado positivamente (ver figura 3.5b). Estes resultados estão de acordo com a classificação dos

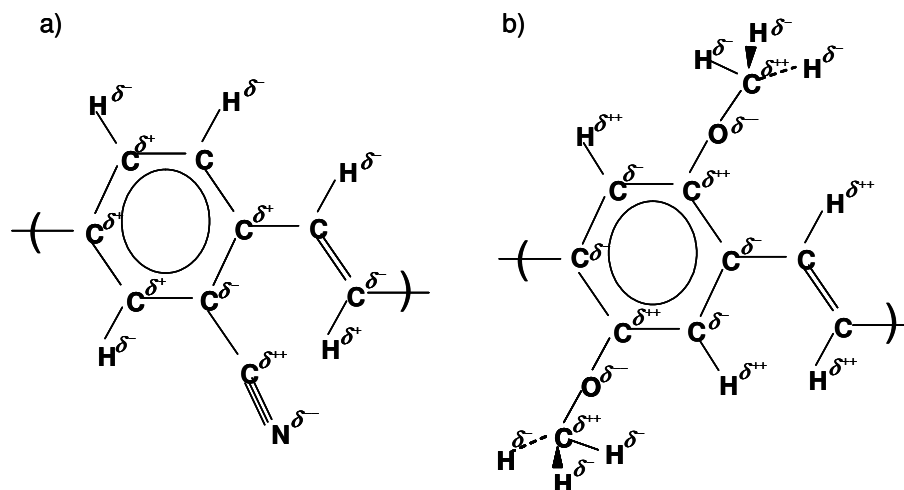


Figura 3.5: Representação esquemática da distribuição de carga num monómero de uma molécula de: (a) 2-CN-PPV; (b) DMeO-PPV.

substituintes ligados a hidrocarbonetos propostos por Pople e Beveridge [9], mostrados na figura 3.6. Eles também refletem o carácter desactivador e activador do



Figura 3.6: Representação esquemática dos tipos de substituintes indutivos do tipo $-I$ e $+I$, resultantes da remoção ou adição de electrões ao hidrocarboneto, respectivamente. A adição ou remoção de electrões do carbono do hidrocarboneto na posição de substituição é representada por I^- e I^+ , respectivamente [9].

anel benzílico dos grupos ciano e metoxi, respectivamente.

A quantidade de carga injectada (electrões e lacunas) nas moléculas derivadas do PPV, que fica armazenada nos átomos do esqueleto e nos átomos dos grupos substituintes, é mostrada na tabela 3.5 e na tabela 3.6. No CN-PPV a carga injectada fica essencialmente armazenada no esqueleto, qualquer que seja a posição de substituição (ver tabela 3.6). O mesmo não acontece no DMeO-PPV: quando se injecta carga positiva (uma ou duas lacunas) esta fica preferencialmente armazenada nos grupos metoxi, devido à maior variação de carga nos átomos de

Polímero	Carga injectada ($\times 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$)	Carga por elemento ($\times 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$)					
		Esqueleto		Substituintes			
		C	H	C	N	H	O
2-CN-PPV	-1	1.21	-0.62	1.47	-3.05		
	-2	0.66	-0.97	1.50	-3.19		
	+1	2.09	0.26	1.36	-2.71		
	+2	2.83	0.42	1.39	-2.64		
7-CN-PPV	-1	1.12	-0.60	1.44	-2.97		
	-2	0.66	-0.95	1.65	-3.36		
	+1	2.24	0.02	1.49	-2.74		
	+2	2.74	0.39	1.46	-2.58		
8-CN-PPV	-1	1.11	-0.59	1.51	-3.03		
	-2	0.59	-0.93	1.54	-3.20		
	+1	2.20	0.03	1.46	-2.69		
	+2	2.70	0.41	1.44	-2.54		
DMeO-PPV	-1	3.51	-0.39	7.10		-3.40	-7.85
	-2	2.97	-0.72	7.20		-3.51	-7.94
	+1	4.26	-0.17	6.88		-2.34	-7.62
	+2	4.44	-0.04	6.77		-1.68	-7.49

Tabela 3.5: Distribuição de carga pelos átomos do esqueleto e substituintes de iões moleculares derivados de PPV, com 16 monómeros.

hidrogénio desses grupos, relativamente à molécula neutra (ver tabelas 3.4 e 3.5).

Vamos analisar separadamente a distribuição da carga armazenada em cada um dos átomos do esqueleto e dos grupos substituintes dos derivados do PPV, em estudo.

Polímero	Carga injectada ($\times 1.6 \times 10^{-19}C$)	Carga injectada (%)	
		Esqueleto	Substituintes
2-CN-PPV	-1	88	12
	-2	89	11
	+1	89	11
	+2	89	11
7-CN-PPV	-1	84	16
	-2	83	17
	+1	89	11
	+2	88	12
8-CN-PPV	-1	86	14
	-2	86	14
	+1	86	14
	+2	86	14
DMeO-PPV	-1	71	29
	-2	81	19
	+1	22	78
	+2	26	74

Tabela 3.6: Percentagem da carga injectada localizada nos átomos do esqueleto e substituintes de derivados de PPV, com 16 monómeros.

3.1.3.1 Átomos do esqueleto da cadeia

Verifica-se que na molécula de PPV (ver representação esquemática na figura 3.7), os átomos de carbono têm carga positiva armazenada enquanto que os de hidrogénio armazenam carga negativa (ver figura 3.8). Quando se introduzem grupos

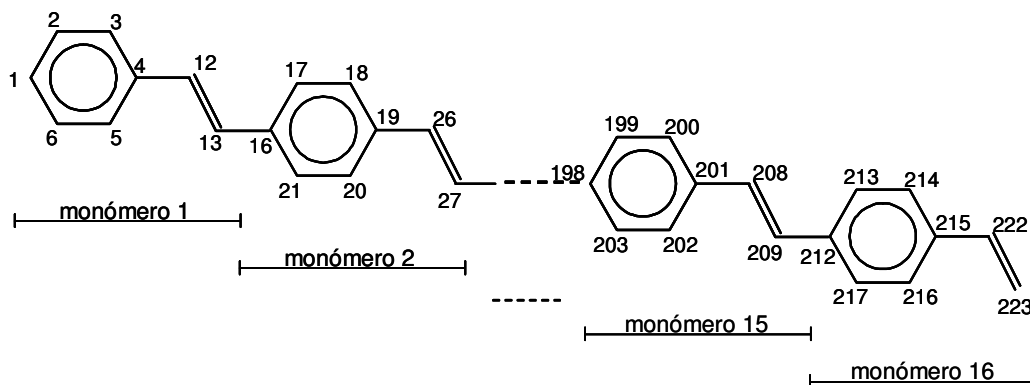


Figura 3.7: Diagrama esquemático de uma molécula de PPV com 16 monómeros. Os átomos de carbono estão numerados para que seja mais fácil a sua identificação.

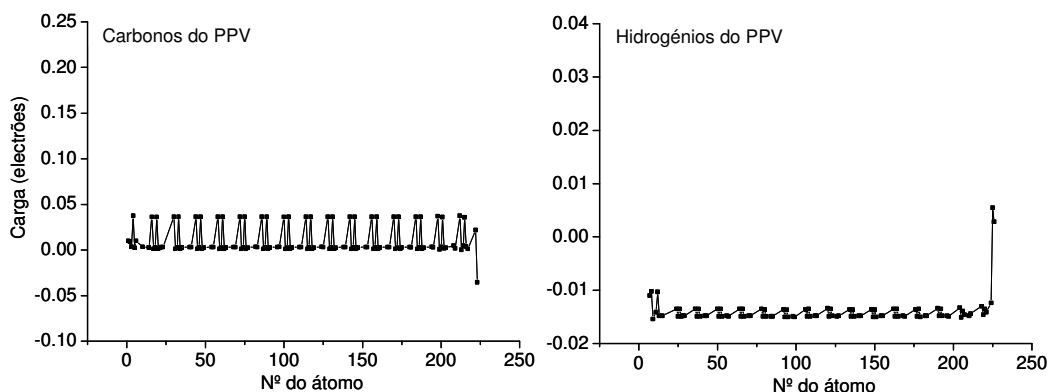


Figura 3.8: Carga armazenada nos átomos de carbono (lado esquerdo) e de hidrogénio (lado direito) de uma molécula de PPV com 16 monómeros. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$.

substituintes, esta distribuição de carga altera-se: quer os átomos de carbono quer os de hidrogénio do esqueleto passam a apresentar uma alternância de carga positiva e negativa ao longo da cadeia. A variação de carga armazenada, em relação ao PPV, é maior na presença do substituinte metoxi do que do substituinte ciano (ver figura 3.9). A posição de substituição dos grupos ciano não altera essa variação na distribuição de carga.

À semelhança do PPV [87], quando se injecta uma única carga (electrão ou lacuna) em qualquer uma das moléculas derivadas do PPV, esta fica essencialmente localizada nos átomos da sua região central (ver figura 3.10). No entanto,

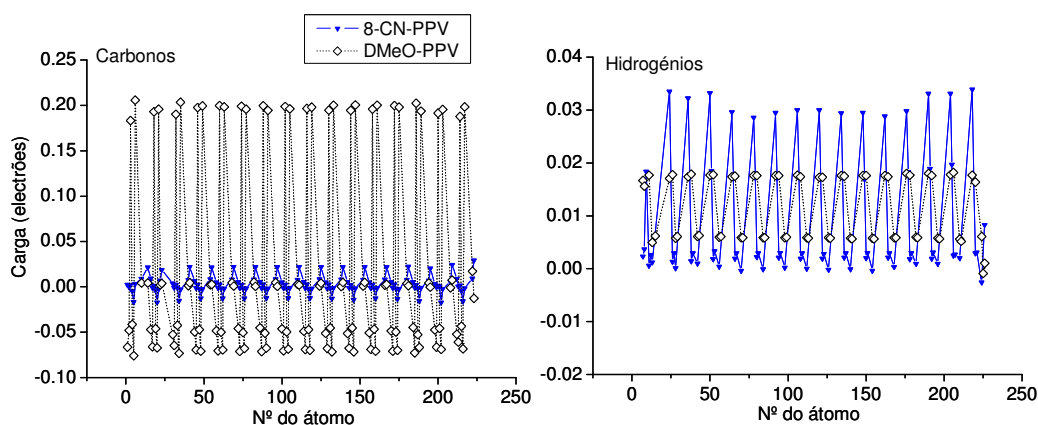


Figura 3.9: Carga dos átomos de carbono (lado esquerdo) e de hidrogénio (lado direito) do esqueleto de uma molécula de 8-CN-PPV e de DMeO-PPV com 16 monómeros relativamente à molécula do PPV. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}C$.

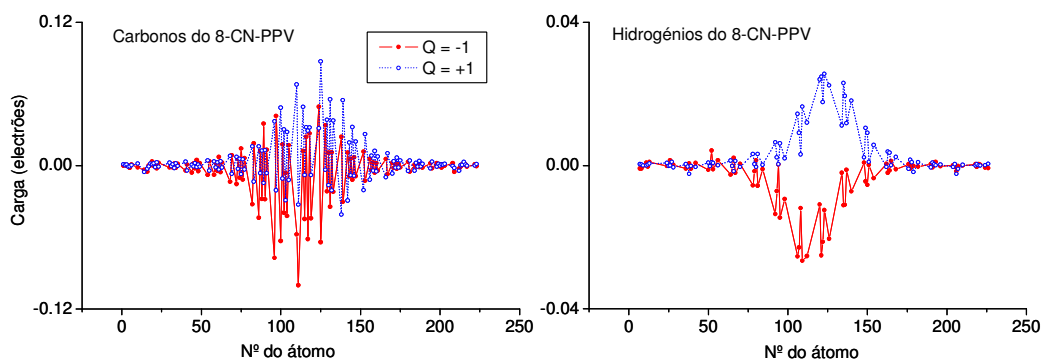


Figura 3.10: Variação da carga nos átomos de carbono (lado esquerdo) e de hidrogénio (lado direito) do esqueleto dos iões moleculares mononegativos ($Q = -1$) e monopositivos ($Q = +1$) de 8-CN-PPV com 16 monómeros, relativamente à cadeia neutra. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}C$.

observam-se variações de carga armazenada nessa região, relativamente à molécula de PPV com igual número de monómeros, resultante do efeito dos substituintes conforme se pode ver na figura 3.11. Verifica-se que as variações de carga são maiores quando o grupo substituinte está ligado ao anel benzílico.

Quando se injectam dois electrões (ou duas lacunas) numa molécula de CN-PPV e de DMeO-PPV essas duas cargas ficam localizadas em regiões próximas das suas extremidades, bem separadas entre si (ver figura 3.12), como já tinha sido observado para o caso do PPV [87]. Contudo, as variações na distribuição das cargas relativamente ao ião molecular de PPV, com a mesma carga, é maior numa das suas extremidades do que na outra, devido não só ao substituinte mas também à terminação dessas extremidades ser diferente (ver figura 3.13).

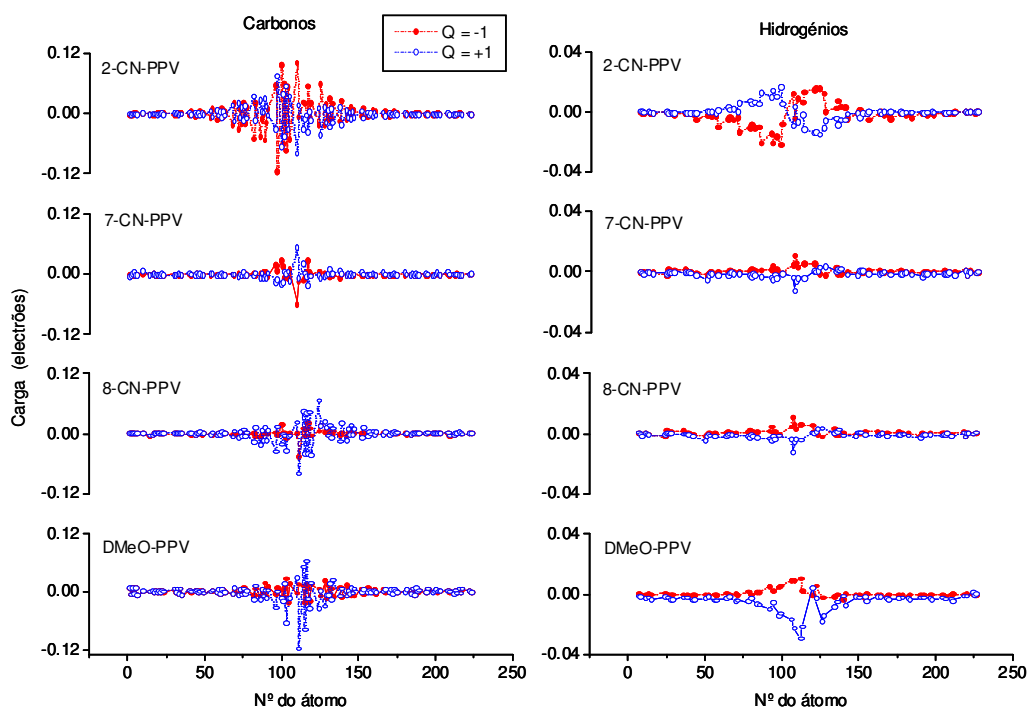


Figura 3.11: Variação na distribuição da carga injectada ($Q = -1$ e $Q = +1$) pelos átomos de carbono (lado esquerdo) e de hidrogénio (lado direito) do esqueleto de 2-CN-PPV, 7-CN-PPV, 8-CN-PPV e de DMeO-PPV com 16 monómeros, relativamente ao ião molecular de PPV com a mesma carga e o mesmo número de monómeros. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}C$.

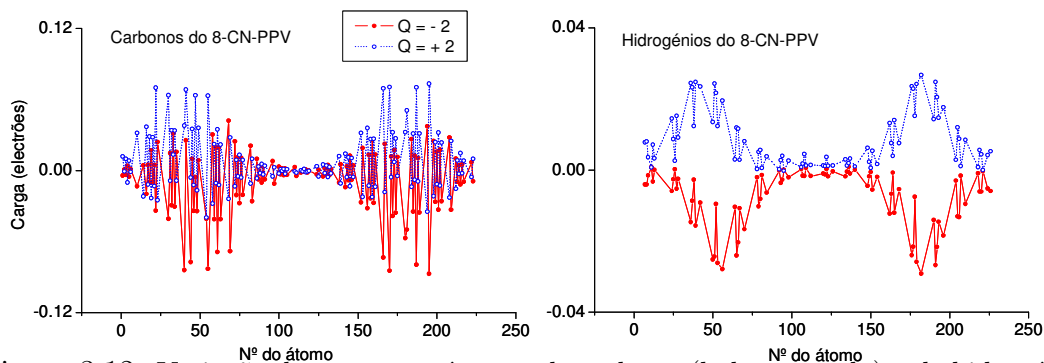


Figura 3.12: Variação da carga nos átomos de carbono (lado esquerdo) e de hidrogénio (lado direito) do esqueleto dos iões moleculares binegativos ($Q = -2$) e bipoisitivos ($Q = +2$) de 8-CN-PPV com 16 monómeros, relativamente à cadeia neutra. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}C$.

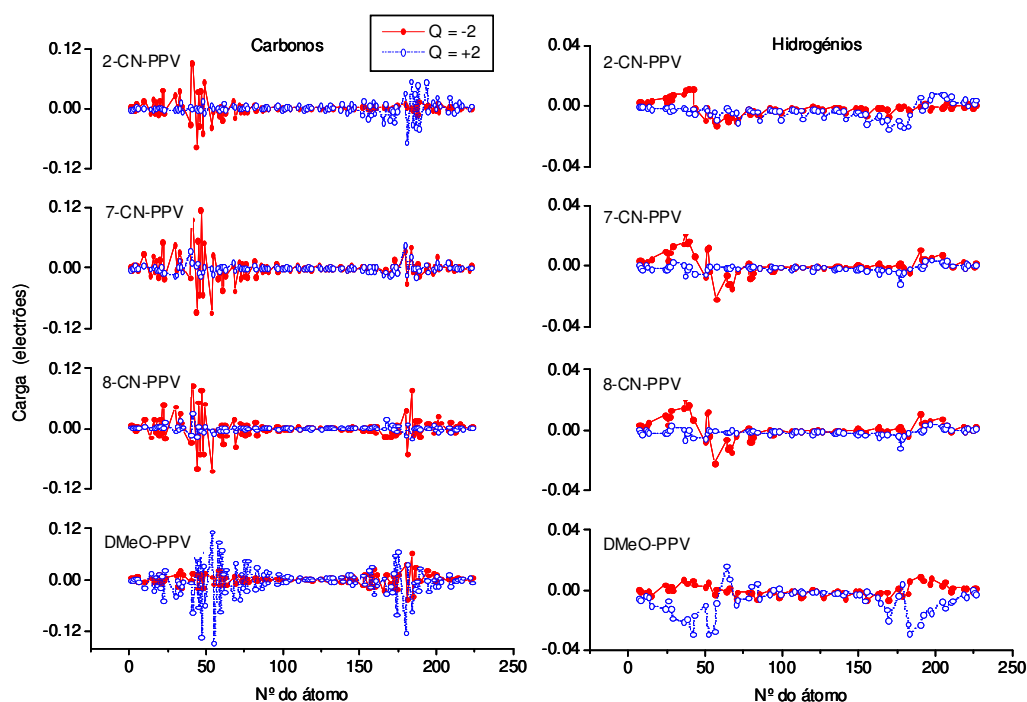


Figura 3.13: Variação na distribuição da carga injectada ($Q = -2$ e $Q = +2$) nos átomos de carbono (lado esquerdo) e de hidrogénio (lado direito) do esqueleto de 2-CN-PPV, 7-CN-PPV, 8-CN-PPV e de DMeO-PPV com 16 monómeros, relativamente ao ião molecular de PPV com a mesma carga e o mesmo número de monómeros. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}C$.

3.1.3.2 Átomos dos grupos substituintes

Nas moléculas de CN-PPV, a carga armazenada nos átomos de carbono dos grupos ciano é sempre positiva, enquanto que nos átomos de azoto é sempre negativa. Em cada um dos grupos ciano, a quantidade de carga armazenada no átomo de azoto é ligeiramente superior à do carbono (ver figura 3.14). No caso do DMeO-PPV, os carbonos dos dois grupos substituintes metoxi armazenam igualmente carga positiva enquanto que os hidrogénios e os oxigénios ficam carregados negativamente (ver figura 3.15).

Ao comparar os resultados mostrados na figura 3.11 com os da figura 3.16 verifica-se que as variações nas cargas de ambos os átomos dos grupos ciano, devida à injeção de uma carga positiva ou negativa, ocorrem nas mesmas regiões da cadeia onde ficam localizadas as variações de carga que ocorrem nos átomos do seu esqueleto. Comportamento idêntico ocorre quando se injectam duas cargas (ver figuras 3.13 e figura 3.17). Verifica-se também que os átomos de azoto armazenam carga do mesmo sinal da que foi injectada e os átomos de carbono (do grupo ciano) ficam com carga de sinal contrário, como se pode observar nas figuras 3.16 e 3.17.

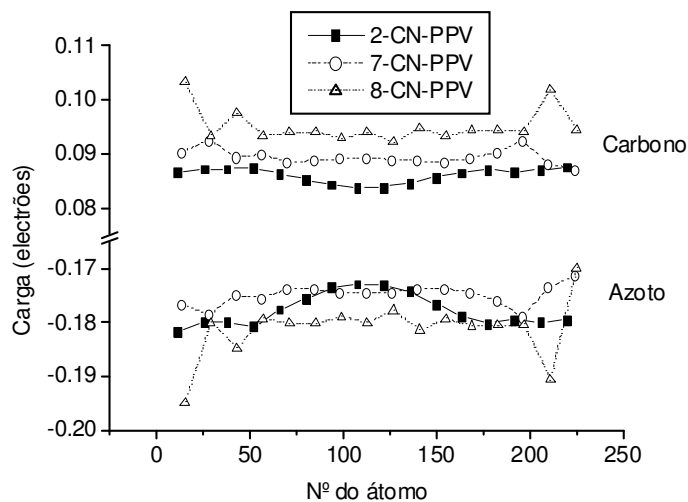


Figura 3.14: Carga dos átomos de carbono e de azoto dos grupos ciano nas moléculas de 2-CN-PPV, 7-CN-PPV, 8-CN-PPV com 16 monómeros. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}C$.

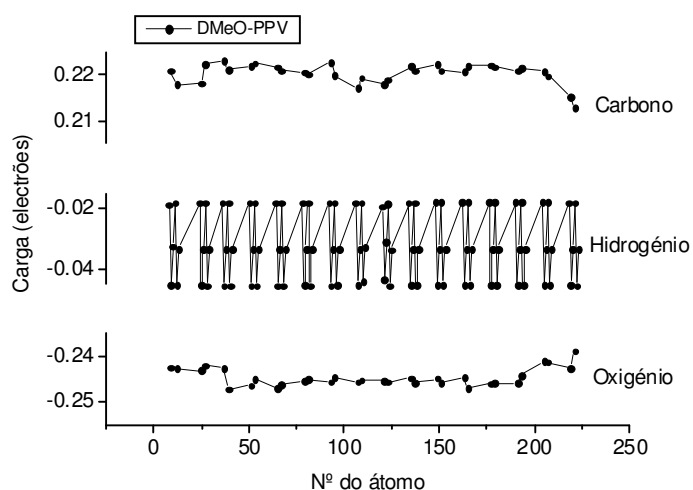


Figura 3.15: Carga dos átomos de carbono, de hidrogénio e de oxigénio dos grupos metoxi na molécula de DMeO-PPV com 16 monómeros. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}C$.

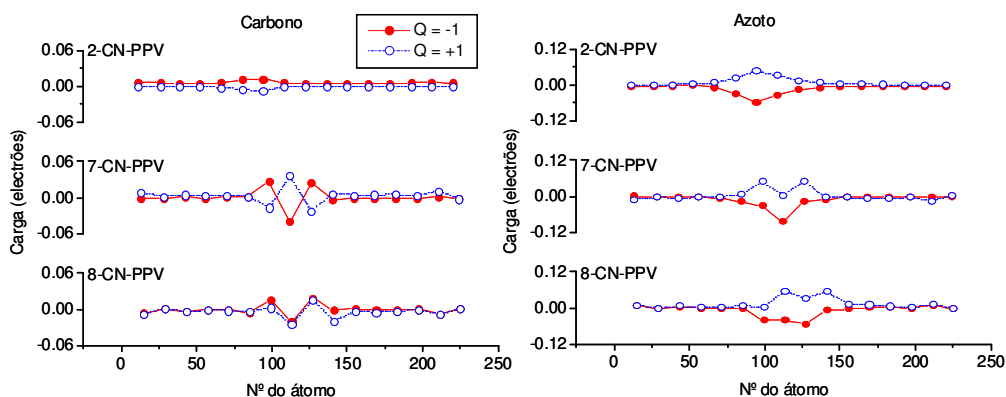


Figura 3.16: Variação da carga armazenada nos átomos de carbono (lado esquerdo) e de azoto (lado direito) dos grupos ciano dos iões moleculares mononegativos ($Q = -1$) e monopositivos ($Q = +1$) do 2-CN-PPV, 7-CN-PPV, 8-CN-PPV com 16 monómeros, relativamente à cadeia neutra. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}C$.

A posição de substituição dos grupos ciano apenas afecta os valores absolutos e padrões de distribuição de carga nos átomos desses substituintes.

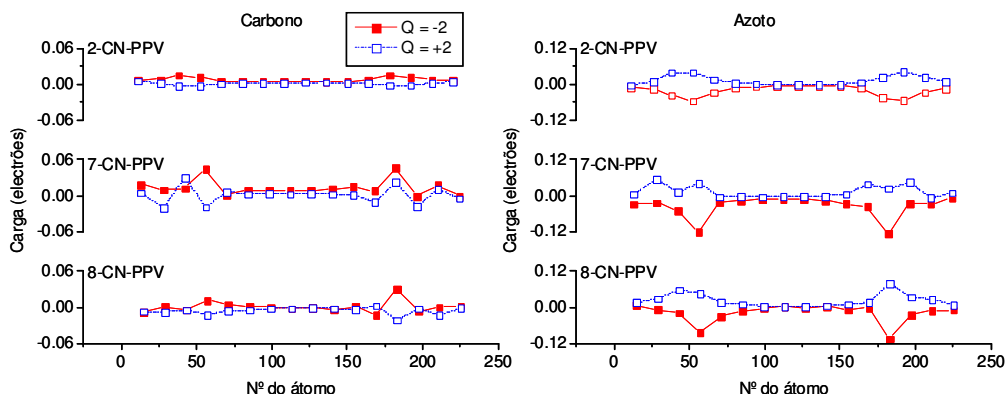


Figura 3.17: Variação da carga armazenada nos átomos de carbono (lado esquerdo) e de azoto (lado direito) dos grupos ciano dos iões moleculares binegativos ($Q = -2$) e bipositivos ($Q = +2$) do 2-CN-PPV, 7-CN-PPV, 8-CN-PPV com 16 monómeros, relativamente à cadeia neutra. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}C$.

Há carga armazenada nos átomos de todos os elementos do grupo metoxi quando se injectam electrões ou lacunas em moléculas de DMeO-PPV (ver figura 3.18). A carga armazenada nos átomos de oxigénio e hidrogénio do grupo metoxi tem o mesmo sinal da carga injectada, enquanto que os átomos de carbono do mesmo grupo ficam com carga de sinal contrário. Nos átomos de oxigénio a carga está localizada nas mesmas posições que a carga armazenada nos átomos de carbono e hidrogénio do esqueleto da cadeia, enquanto que nos átomos de carbono

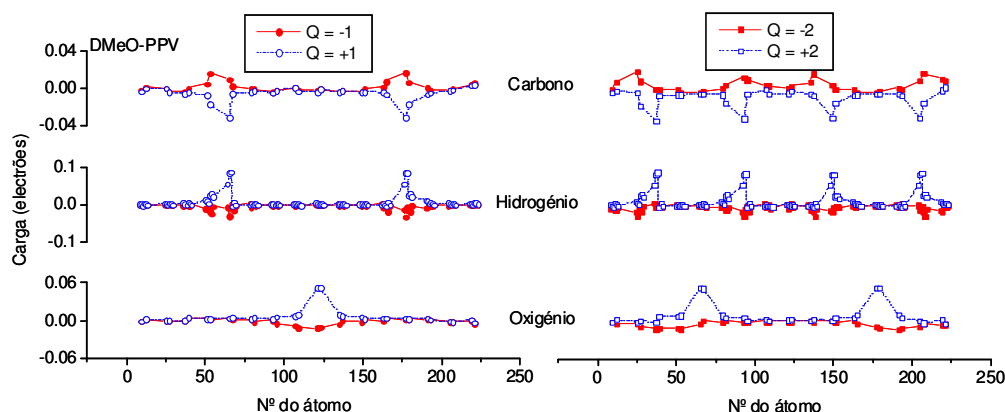


Figura 3.18: Variação da carga armazenada nos átomos de carbono, de hidrogénio e de oxigénio dos grupos metoxi dos iões moleculares ($Q = -1$ e $Q = +1$, lado esquerdo; $Q = -2$ e $Q = +2$, lado direito) de DMeO-PPV com 16 monómeros, relativamente à cadeia neutra. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}\text{C}$.

e hidrogénio dos grupos metoxi a carga fica armazenada em ambos os lados dessas posições. Os átomos de carbono, quer do grupo metoxi quer do grupo ciano, não apresentam alternância de carga positiva e negativa como acontece nos átomos de carbono do esqueleto das respectivas moléculas derivadas do PPV.

3.1.4 Defeitos estruturais induzidos pela injeção de carga

A injeção de electrões e lacunas em moléculas conjugadas de PPV e seus derivados dá origem a defeitos estruturais no seu esqueleto. A carga injectada e respectiva distorção induzida são acompanhadas por alterações na estrutura electrónica [88], dando origem ao aparecimento de dois novos níveis de energia no hiato entre a HOMO e a LUMO. Estes defeitos são denominados defeitos do tipo polarão [13].

Para se estudar a distorção induzida pela injeção de carga numa molécula polimérica conjugada, é necessário definir um parâmetro que represente o grau de dimerização do seu esqueleto. O parâmetro que escolhemos para representar esse grau de dimerização, designado por “Dimerização” (d_n), é definido por:

$$d_n = |(B_{n,n+1} - B_{n-1,n})| \quad (3.1)$$

onde $B_{n,n+1}$ e $B_{n-1,n}$ correspondem aos comprimentos de ligação entre o átomo de carbono n do esqueleto e os dois átomos de carbono adjacentes ($n - 1$ e $n + 1$) [87].

O padrão de dimerização de uma molécula de 8-CN-PPV, mostrada na fi-

gura 3.19 é semelhante ao que foi obtido para o PPV [87].

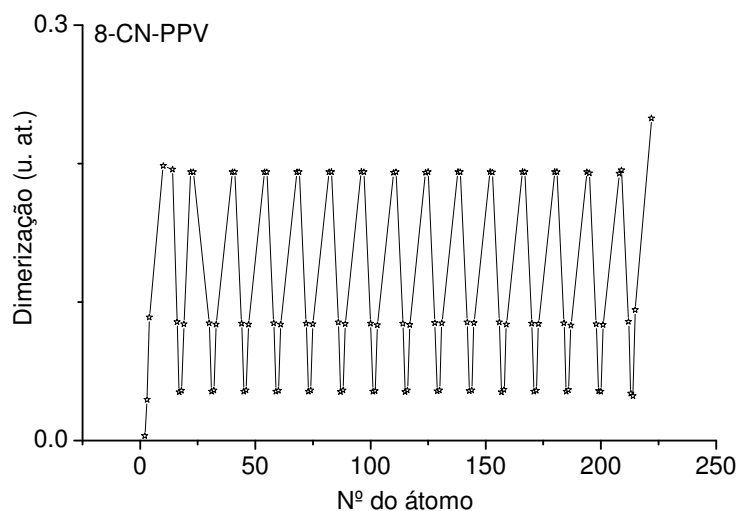


Figura 3.19: Padrão de dimerização da molécula de 8-CN-PPV, com 16 monómeros, cuja geometria otimizada é mostrada na figura 3.2.

As variações desse padrão relativamente à cadeia neutra quando foram injetadas uma ou duas cargas são mostradas na figura 3.20. A distorção ocorre na

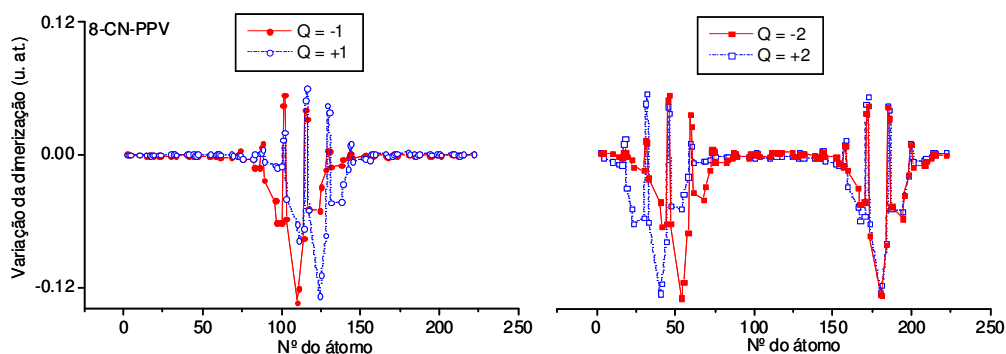


Figura 3.20: Variação do padrão de dimerização da cadeia do 8-CN-PPV com 16 monómeros com uma carga ($Q = -1$ e $Q = +1$, lado esquerdo) e com duas cargas ($Q = -2$ e $Q = +2$, lado direito), relativamente à cadeia neutra.

mesma posição onde está localizada a carga nos átomos de carbono que lhe deram origem (ver figuras 3.10 e 3.12).

A figura 3.21 mostra a variação do padrão de dimerização das moléculas poliméricas em estudo, relativamente ao PPV. A variação no padrão de dimerização acompanha a variação de carga nos átomos de carbono do esqueleto dessas moléculas apresentadas nas figuras 3.11 e 3.13 do lado esquerdo.

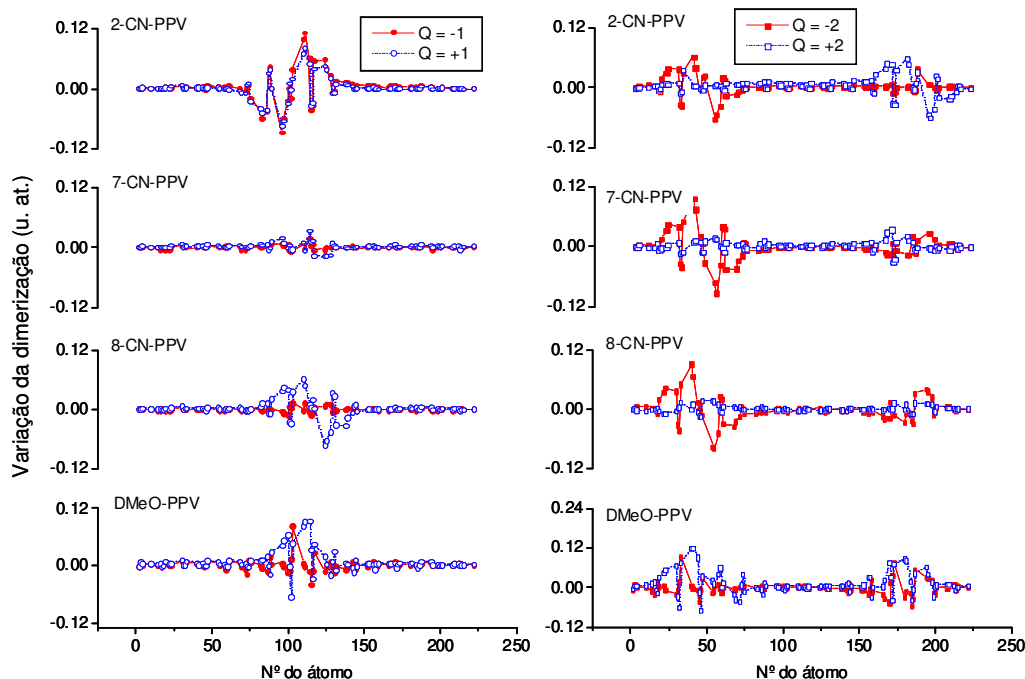


Figura 3.21: Variação do padrão de dimerização dos derivados de PPV em estudo relativamente ao PPV, para cadeias com o mesmo número de monómeros e a mesma carga.

3.1.5 Energia de ionização e afinidade electrónica

Do ponto de vista energético, a injeção de carga (electrões ou lacunas) em moléculas poliméricas está directamente ligada à maior ou menor facilidade de se formarem iões positivos ou negativos a partir da cadeia neutra. Por esse motivo, nesta secção, vamos calcular a energia de ionização (I) e a afinidade electrónica (A) de sistemas moleculares poliméricos e estudar a variação destas propriedades nas moléculas derivadas do PPV em função do seu número de monómeros, do tipo de substituinte presente em cada monómero e da posição de substituição.

A figura 3.22 mostra as energias de ionização e as afinidades electrónicas de 1ª e 2ª ordem para cadeias de PPV e dos seus derivados em estudo com um número de monómeros que varia de 2 a 16, calculadas pelas equações 2.48 e 2.49. Face a estes resultados podemos adiantar que a facilidade de se formarem iões, quer positivos quer negativos, aumenta com o aumento do número de monómeros da cadeia e não varia significativamente para cadeias com comprimento de conjugação suficientemente grande. Em ambos os casos este efeito é mais pronunciado para a formação de iões duplamente carregados (energias de 2ª ordem). Quer a energia de ionização quer a afinidade electrónica de 1ª ou 2ª ordem convergem para um

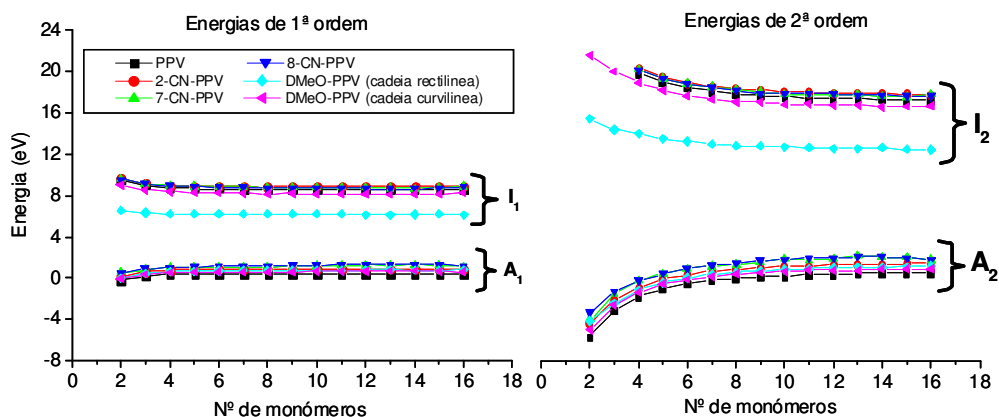


Figura 3.22: Energia de ionização e afinidade electrónica de 1ª e 2ª ordem de moléculas de PPV, CN-PPV e DMeO-PPV em função do seu número de monómeros.

valor aproximadamente constante para cadeias com comprimentos superiores a 8 monómeros.

Visto que os valores calculados para as energias internas dependem fortemente dos parâmetros do método CNDO e do sistema de base usados, os valores absolutos calculados para a energia de ionização e para a afinidade electrónica das moléculas em estudo podem não ser os valores correctos. Contudo, esperamos que as tendências previstas para as variações de I_n e A_n com o aumento do número de monómeros dessas moléculas poliméricas, estejam correctas. Na tabela 3.7 comparam-se os valores dessas energias (de 1ª ordem) obtidas pelo método CNDO para cadeias com 16 monómeros com os valores obtidos por Brédas [86] para os mesmos polímeros com o método VEH (*Valence Effective Hamiltonian*). Apesar

Polímero	CNDO		VEH	
	I_1 (eV)	A_1 (eV)	I (eV)	A (eV)
PPV	8.62	0.42	5.05	2.73
2-CN-PPV	8.94	0.92	5.15	2.91
7-CN-PPV	8.88	1.10		
8-CN-PPV	8.83	1.08	5.27	3.10
DMeO-PPV (cadeia linear)	6.12	0.82	4.72	2.65
DMeO-PPV (cadeia curva)	8.28	0.61		

Tabela 3.7: Comparação entre os valores da energia de ionização e da afinidade electrónica de 1ª ordem calculados pelo método CNDO para moléculas de PPV, CN-PPV e DMeO-PPV de 16 monómeros, com os valores obtidos por J. L. Brédas para os mesmos polímeros usando o método VEH [86].

dos valores obtidos pelos dois métodos serem muito diferentes, ambos prevêem

variações nos valores da energia de ionização e afinidade electrónica do PPV resultantes da substituição.

Assim, as variações nos valores de I_n e A_n devido à presença de substituintes irão afectar os processos de injeção de electrões e lacunas nas cadeias poliméricas de derivados de PPV, especialmente aquelas próximas aos eléctrodos, o que deverá implicar alterações na eficiência de díodos emissores de luz fabricados com estes derivados.

A curvatura do DMeO-PPV faz aumentar as energias de ionização de 1^a e 2^a ordem de aproximadamente 2 eV e 4 eV, respectivamente, mas não afecta significativamente nem a variação dessas energias com o comprimento da molécula nem os valores calculados para as afinidades electrónicas quer de 1^a quer de 2^a ordem. Variações do potencial químico (definido como a média aritmética entre a energia de ionização e a afinidade electrónica) de moléculas poliméricas conjugadas com a curvatura foram também previstas para o poliacetileno [20].

3.1.6 Mobilidade da carga injectada

Para avaliar a influência da intensidade do campo eléctrico na mobilidade intramolecular dos portadores de carga (defeitos do tipo polarão electricamente carregados) em cadeias de PPV com substituintes, estudámos o movimento da carga injectada e dos defeitos estruturais induzidos ao longo de cadeias de CN-PPV e DMeO-PPV, com 16 monómeros, como é ilustrado na figura 3.23.

Os resultados apresentados na tabela 3.8 mostram claramente que no PPV e seus derivados há três regimes de mobilidade da carga injectada. O primeiro regime verifica-se quando o campo eléctrico aplicado é inferior a um determinado valor. Nestas condições a carga injectada não sofre qualquer movimento - ausência de mobilidade. O segundo regime verifica-se quando o campo eléctrico aplicado é superior a esse valor (mas não demasiado elevado), fazendo com que a carga eléctrica e o defeito estrutural induzido no esqueleto da cadeia polimérica se movam em conjunto ao longo da cadeia - baixa mobilidade. O terceiro regime verifica-se quando a intensidade do campo eléctrico aplicado atinge um valor suficientemente elevado para destruir o polarão electricamente carregado, o que leva a que a carga se mova imediatamente para a extremidade da cadeia antes do defeito estrutural desaparecer da posição onde foi inicialmente criado e se formar na nova posição para onde se deslocou - alta mobilidade.

A introdução de grupos substituintes numa molécula de PPV altera a intensi-

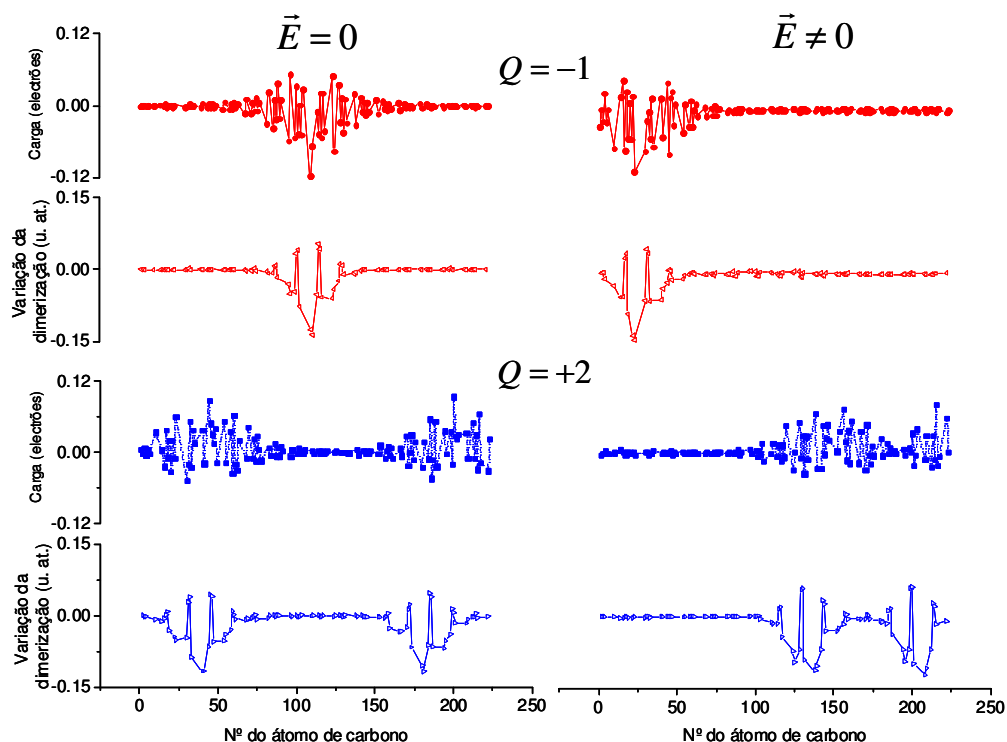


Figura 3.23: Localização final da carga injectada ($Q = -1$ e $Q = +2$) e do defeito estrutural induzido numa cadeia de 7-CN-PPV com 16 monómeros, na ausência ($\vec{E} = 0$) e presença de um campo eléctrico uniforme ($\vec{E} \neq 0$), aplicado na direcção paralela ao eixo da cadeia, suficientemente intenso para originar a mobilidade do polarão formado. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19} \text{C}$.

dade do campo eléctrico necessária para iniciar o movimento intramolecular dos portadores de carga, resultante da injeção de um ou dois electrões ou de uma ou duas lacunas, relativamente à molécula de PPV sem substituintes com a mesma carga injectada e o mesmo número de monómeros [71, 72].

A mobilidade (μ) de um polarão positivo ou negativo ao longo de uma cadeia polimérica foi obtida calculando a velocidade (v) do electrão ou da lacuna injectada e do defeito estrutural induzido (representado pela variação do padrão de dimerização relativamente à cadeia neutra) por unidade do campo eléctrico aplicado ($|\vec{E}|$):

$$\mu = \frac{v}{|\vec{E}|} \quad (3.2)$$

Quando há injeção de dois electrões ou de duas lacunas na cadeia polimérica, a velocidade do sistema formado pelos dois polarões foi obtida através do cálculo da velocidade do seu centro de massa.

Na tabela 3.9 mostra-se as posições (número do monómero) dos polarões positivos e negativos na ausência de campo eléctrico e após a aplicação de um campo

Polímero	Carga molecular ($\times 1.6 \times 10^{-19}C$)	Campo eléctrico (MV/cm)		
		Mobilidade nula valores $\leq a$	Baixa mobilidade valores entre	Alta mobilidade valores $\geq a$
PPV	- 1	1.531	1.532 e 2.663	2.264
	+ 1	1.950	1.951 e 2.472	2.473
	- 2	2.156	2.157 e 3.111	3.112
	+ 2	2.281	2.282 e 3.254	3.255
2-CN-PPV	- 1	2.689	2.690 e 3.190	3.191
	+ 1	2.066	————	2.067
	- 2	2.241	2.242 e 2.637	2.638
	+ 2	2.817	————	2.818
7-CN-PPV	- 1	2.401	2.402 e 2.420	2.421
	+ 1	2.248	2.249 e 2.541	2.542
	- 2	2.541	2.542 e 2.709	2.710
	+ 2	2.029	2.030 e 2.868	2.869
8-CN-PPV	- 1	2.392	————	2.393
	+ 1	2.217	2.218 e 2.601	2.602
	- 2	1.799	1.800 e 2.643	2.644.
	+ 2	2.551	2.552 e 2.555	2.556
DMeO-PPV	- 1	3.321	3.322 e 3.976	3.977
	+ 1	5.662	————	5.663
	- 2	3.438	3.439 e 3.727	3.728
	+ 2	4.158	————	4.159

Tabela 3.8: Valores de intensidade do campo eléctrico aplicado na direcção paralela ao eixo das moléculas lineares de PPV, CN-PPV e DMeO-PPV, com 16 monómeros, correspondentes a cada um dos três regimes de mobilidade da carga molecular ao longo do esqueleto dessas moléculas.

eléctrico, correspondente ao regime de baixa mobilidade. Os polarões deslocam-se na direcção de uma das extremidades localizando-se na posição que teriam se fosse aplicado um campo eléctrico correspondente à alta mobilidade. Esta situação não acontece para o polímero 7-CN-PPV com carga -1 e -2 e para o polímero 8-CN-PPV com carga -2 .

A figura 3.24 mostra o efeito da intensidade do campo eléctrico aplicado na mobilidade intramolecular dos mono e bipolarões com carga eléctrica positiva e negativa, nas cadeias poliméricas em estudo. Nesta figura são apresentados os resultados correspondentes apenas às situações em que os polarões percorrem a maior distância possível, no seu movimento ao longo da cadeia. Para intensidades do campo eléctrico aplicado ligeiramente superiores à que é necessária para ocor-

Cadeia	Carga molecular ($\times 1.6 \times 10^{-19}C$)	Localização do polarão (número do monómero)	
		Na ausência de campo eléctrico	Após aplicar um campo eléctrico
PPV	- 1	8	2.5
	+ 1	9	14.5
	- 2	3 e 14	2 e 6
	+ 2	3.5 e 13.5	8.5 e 12.75
2-CN-PPV	- 1	7	2
	+ 1	—	—
	- 2	4 e 13.5	2 e 7
	+ 2	—	—
7-CN-PPV	- 1	8	6
	+ 1	8	14
	- 2	4 e 13.5	2 e 10
	+ 2	3 e 13	8 e 15
8-CN-PPV	- 1	—	—
	+ 1	9	14
	- 2	4 e 13	3 e 12
	+ 2	3 e 13	9 e 15
DMeO-PPV	- 1	8	2
	+ 1	—	—
	- 2	3 e 13	2 e 6
	+ 2	—	—

Tabela 3.9: Localização do polarão (número do monómero) na ausência e após a aplicação de um campo eléctrico na direcção paralela ao eixo das moléculas lineares de PPV, CN-PPV e DMeO-PPV, com 16 monómeros, correspondente ao regime de baixa mobilidade dessas moléculas.

rer a mobilidade dos polarões, verifica-se que o valor dessa mobilidade aumenta quando se aumenta a intensidade do campo aplicado, até atingir um valor a partir do qual essa mobilidade permanece praticamente constante. Continuando a aumentar a intensidade do campo eléctrico aplicado, este patamar de mobilidade constante desaparece e o valor da mobilidade destes portadores de carga volta a aumentar com o campo aplicado, até se atingir o regime de alta mobilidade onde ocorre a destruição do polarão. Este comportamento é independente do número de polarões existentes nas cadeias em estudo, resultantes da injeção de carga e do sinal da mesma, bem como do tipo e localização dos substituintes.

Os substituintes reduzem a extensão do patamar de mobilidade constante relativamente à cadeia sem substituintes. No caso do CN-PPV, o valor da mobilidade

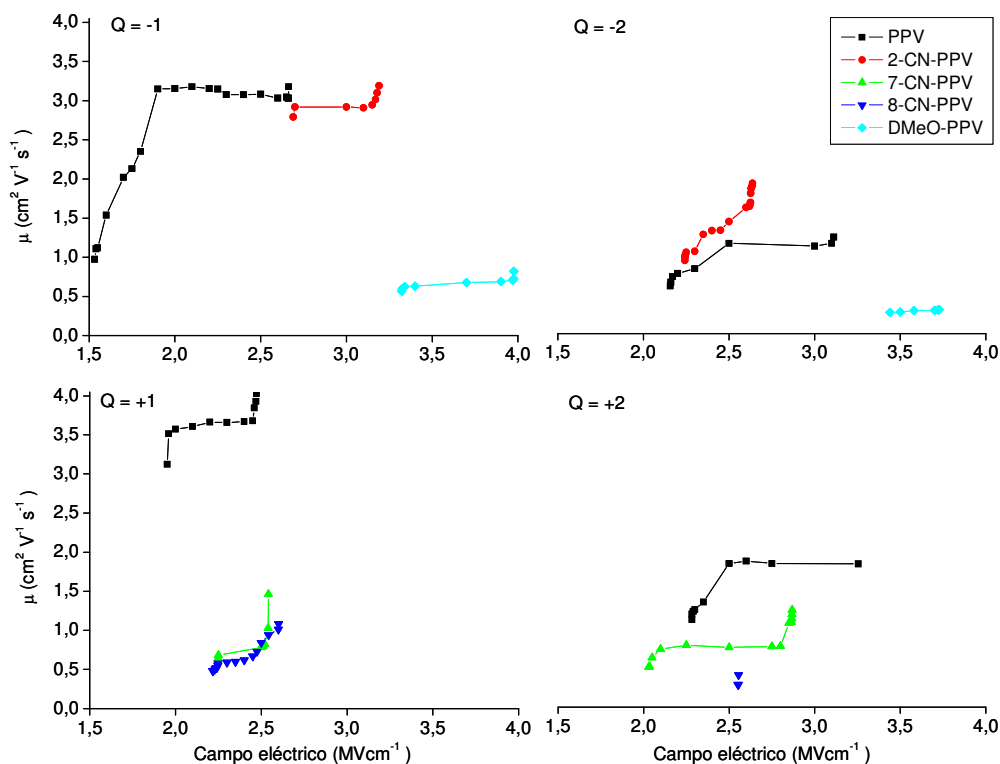


Figura 3.24: Valores calculados para a mobilidade de um polarão e do conjunto de dois polarões positivos ($Q = +1$ e $Q = +2$) e negativos ($Q = -1$ e $Q = -2$) de PPV, CN-PPV e DMeO-PPV, com 16 monómeros, em função da intensidade do campo eléctrico aplicado na direcção paralela ao eixo molecular.

correspondente ao patamar é idêntico ao PPV quando os portadores de carga são negativos, e inferior quando os portadores de carga são positivos. Na molécula linear de DMeO-PPV, apenas há mobilidade intramolecular dos polarões negativos e o seu valor é inferior ao PPV. Este comportamento pode ser compreendido atendendo ao facto da carga positiva injectada no DMeO-PPV ficar preferencialmente acumulada no substituinte, enquanto que a carga negativa injectada fica preferencialmente acumulada no esqueleto da molécula.

No DMeO-PPV a mobilidade dos polarões resultantes da injeção de electrões varia com o campo eléctrico aplicado e o número de polarões presentes. Assim, no caso de existir apenas um polarão, a sua mobilidade varia entre 0.57 a $0.82 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, e no caso de existirem dois polarões a sua mobilidade varia entre 0.27 a $0.31 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Estes resultados são da mesma ordem de grandeza do valor $0.42 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, obtido experimentalmente por Candeias e seus colaboradores [73] para a mobilidade de portadores de cargas no MEH-PPV totalmente conjugados e do valor de $0.5 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, medido por Hoofman e seus colaboradores [89] para

a mobilidade intramolecular dos electrões do mesmo derivado do PPV.

Visto que os resultados apresentados anteriormente podem afectar o transporte de carga bipolar em LEDs fabricados com PPV e seus derivados, bem como com um copolímero de PPV e de DMeO-PPV [90], o efeito do transporte de carga intramolecular deve ser considerado na interpretação e compreensão das características destes dispositivos, observados experimentalmente.

3.2 Efeito da quebra de conjugação na mobilidade de carga

Os estudos teóricos realizados por Sumpter e seus colaboradores [74] sugerem que as cadeias de PPV e seus derivados têm um elevado número de segmentos conjugados, com comprimentos médios de conjugação que variam entre 6 e 12 monómeros. Contudo, o número de monómeros existentes em cada segmento conjugado não é controlado de uma forma exacta e os vários segmentos podem não ser co-planares (ver figura 3.25). Esta estrutura tem consequências para o transporte de carga

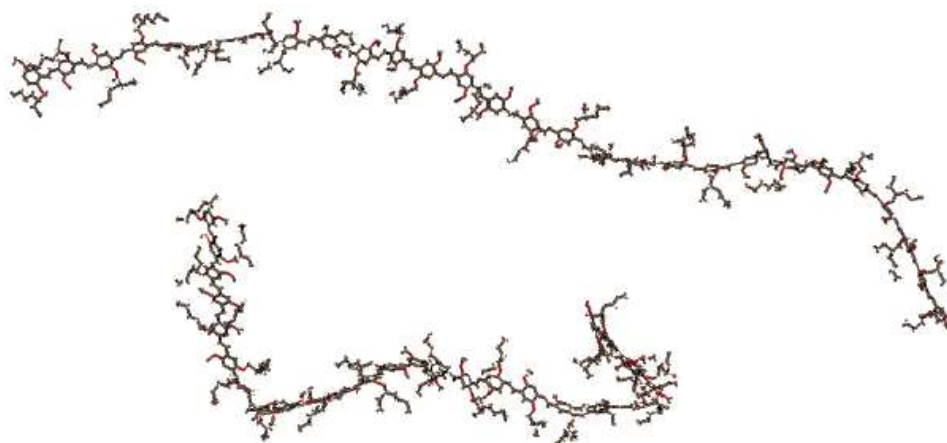


Figura 3.25: Geometria de duas cadeia de 28 monómeros de um derivado do PPV, com vários segmentos conjugados não co-planares entre si, obtida por Sumpter e seus colaboradores [74].

intramolecular, com implicações adicionais no transporte dos electrões e lacunas através de filmes finos poliméricos usados em dispositivos electrónicos e optoelectrónicos. Nesta secção iremos discutir a injeção e transporte de carga ao longo de cadeias isoladas de PPV com 16 monómeros, dando ênfase aos efeitos resultantes da torção de dois segmentos conjugados de diferentes comprimentos nessas cadeias.

3.2.1 Geometria inicial otimizada

Antes de procedermos à simulação dinâmica da rotação de dois segmentos conjugados da cadeia de PPV, com 16 monómeros, em torno de uma ligação carbono-carbono, obtemos a geometria otimizada dessa cadeia com a conformação plana.

Para se obter a rotação de um segmento conjugado em torno da ligação simples carbono-carbono mostrada na figura 3.26, os átomos localizados à direita dessa li-

gação são rodados no sentido horário, enquanto que os restantes átomos da cadeia são impedidos de se movimentarem fora de seu plano de conjugação. Este procedi-

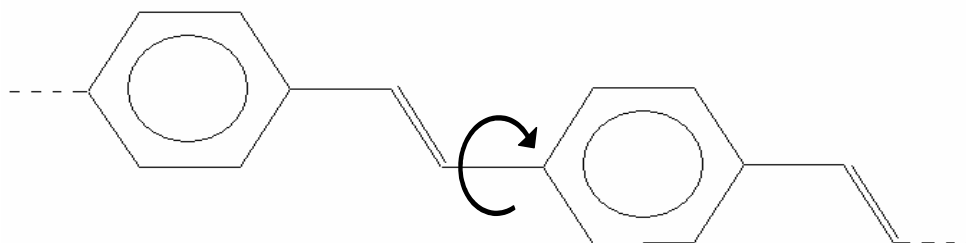


Figura 3.26: Esquema da rotação de um segmento conjugado de uma cadeia de PPV efectuada em torno da ligação simples carbono-carbono entre dois segmentos.

mento permitiu-nos efectuar a rotação dinâmica de dois segmentos conjugados de uma cadeia de PPV com uma optimização simultânea da sua geometria. Para isso foram usadas velocidades angulares de aproximadamente $0.05^\circ/\text{fs}$. Esta rotação deu origem a uma torção entre os dois segmentos da cadeia e simultaneamente a uma dobragem do eixo molecular. No estudo do efeito da torção entre segmentos no transporte de carga intramolecular, considerámos apenas as cadeias de PPV com dois segmentos planos e perpendiculares entre si mostradas na figura 3.27. Esta conformação não-plana é estável e corresponde ao valor máximo da energia

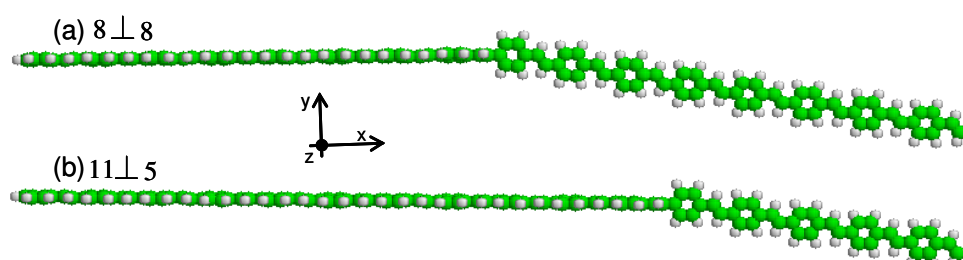


Figura 3.27: Geometria optimizada da cadeia de PPV com 16 monómeros e dois segmentos conjugados perpendiculares entre si, com os seguintes comprimentos: (a) 8 monómeros cada um; (b) um com 11 monómeros e o outro com 5 monómeros.

potencial para a rotação em torno da ligação simples carbono-carbono indicada na figura 3.26 (mais detalhes sobre a variação dessa energia potencial em função do ângulo de rotação serão apresentados no capítulo 5).

3.2.2 Defeitos induzidos pela injeção de carga

A injeção de um único electrão ou lacuna numa cadeia de PPV, com dois segmentos conjugados de diferentes comprimentos e perpendiculares entre si, dá origem

ao aparecimento de um defeito do tipo polarão na região central do segmento de maior comprimento (ver figura 3.28). A amplitude e localização da distorção indu-

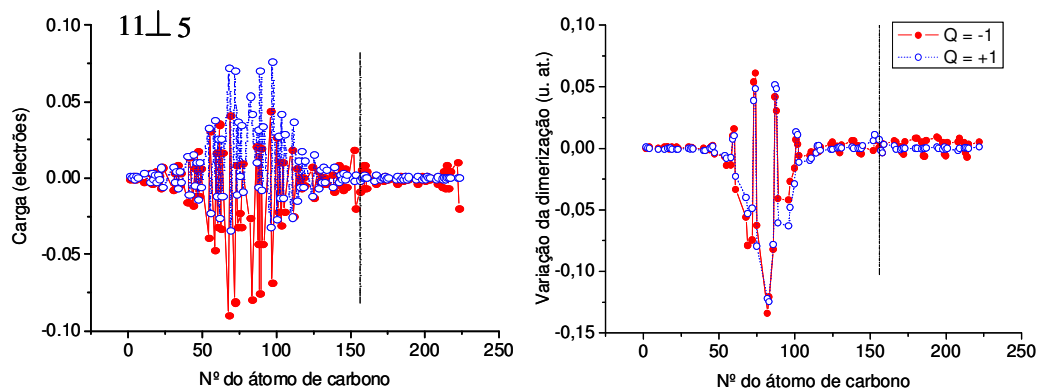


Figura 3.28: Variação da carga dos átomos de carbono (lado esquerdo) e do padrão de dimerização (lado direito) do PPV causado pela injeção de um electrão ($Q = -1$) e de uma lacuna ($Q = +1$) numa cadeia, com 16 monómeros, constituída por dois segmentos (com 11 e 5 monómeros) perpendiculares entre si. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados.

zida no esqueleto da cadeia pela injeção de carga é independente do sinal da carga injectada. Se os dois segmentos planos tiverem o mesmo número de monómeros, a formação de um defeito do tipo polarão na região central apenas ocorre num deles e depende do sinal da carga injectada e do términos da cadeia (ver figura 3.29). Independentemente do número de monómeros dos dois segmentos conjugados ser

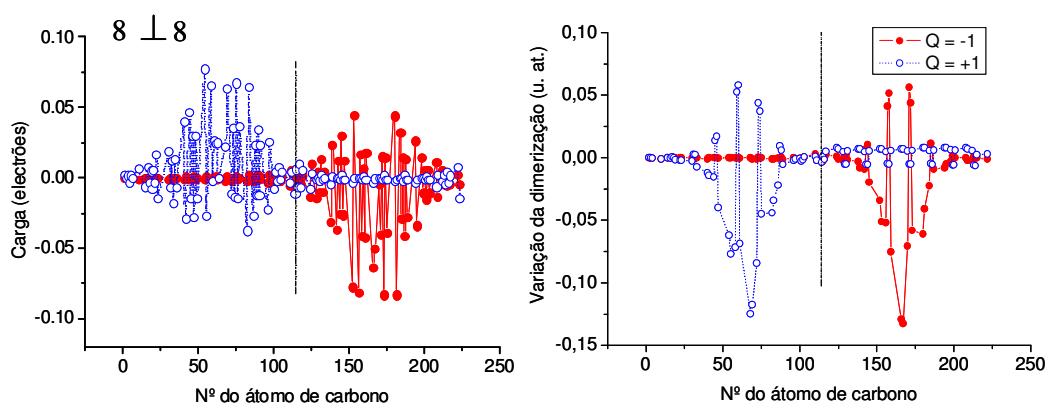


Figura 3.29: Variação da carga dos átomos de carbono (lado esquerdo) e do padrão de dimerização (lado direito) do PPV causado pela injeção de um electrão ($Q = -1$) e de uma lacuna ($Q = +1$) numa cadeia, com 16 monómeros, constituída por dois segmentos com comprimentos idênticos (8 monómeros cada um) perpendiculares entre si. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados.

idêntico ou diferente, a formação de polarões carregados positivamente ou negati-

vamente dá origem a uma alternância de carga nos átomos do carbono do PPV. A injeção de duas cargas do mesmo sinal (electrões ou lacunas) leva ao aparecimento de dois defeitos do tipo polarão, localizados nas extremidades da cadeia (ver figura 3.30), cuja localização não depende do comprimento relativo dos dois segmentos. Estes defeitos são semelhantes aos obtidos para uma cadeia plana de PPV [87].

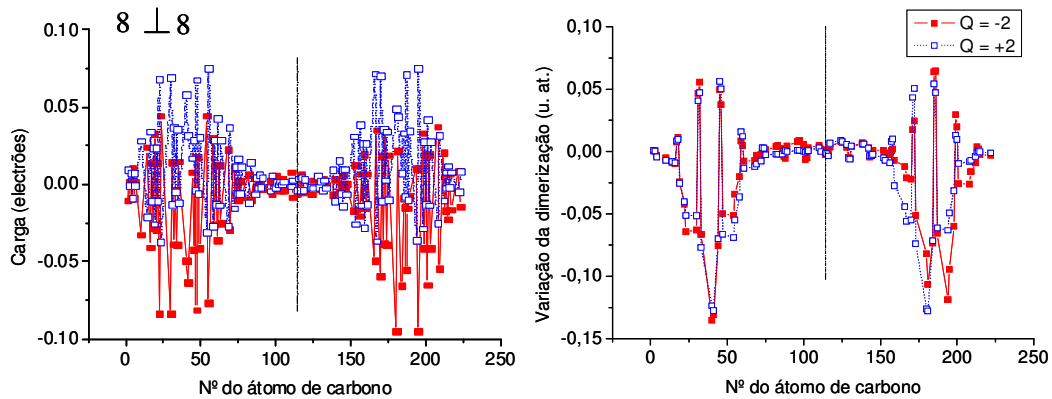


Figura 3.30: Variação da carga dos átomos de carbono (lado esquerdo) e do padrão de dimerização (lado direito) do PPV causado pela injeção de dois electrões ($Q = -2$) e de duas lacunas ($Q = +2$) numa cadeia, com 16 monómeros, constituída por dois segmentos com comprimentos idênticos (8 monómeros cada um) perpendiculares entre si. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados.

3.2.3 Efeito do comprimento de conjugação na mobilidade de carga

Para se estudar o efeito do comprimento de conjugação na mobilidade de carga intramolecular, calculámos a velocidade de uma única carga injectada na cadeia de PPV (electrão ou lacuna) e do correspondente defeito estrutural induzido quando estes se movem em direcção à extremidade da cadeia mais perto da sua posição inicial (sem atravessar a torção entre os segmentos), em função da intensidade do campo eléctrico aplicado paralelo ao eixo desse segmento conjugado. Os resultados obtidos (ver figura 3.31) mostram que o comprimento de conjugação afecta principalmente o valor de campo eléctrico necessário para se iniciar o movimento da carga injectada, os limites do campo eléctrico para a ocorrência de baixa mobilidade dos portadores de carga do tipo polarão. Também se verifica uma grande

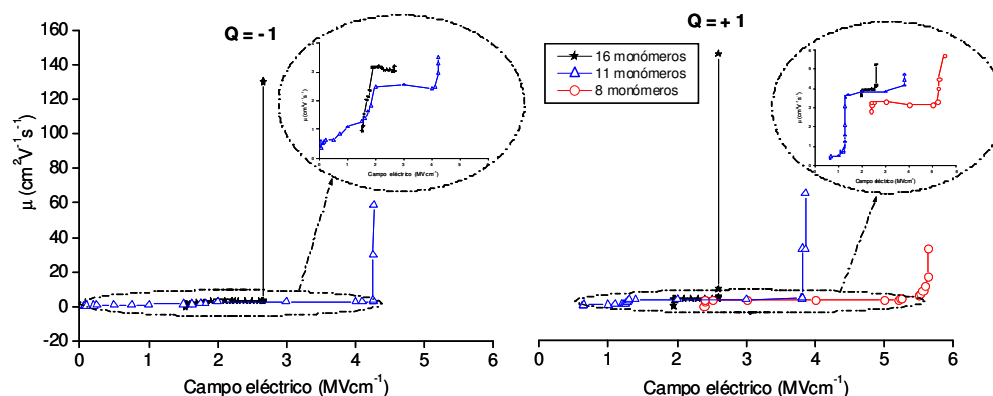


Figura 3.31: Mobilidade de um electrão ($Q = -1$) e de uma lacuna ($Q = +1$) ao longo de um segmento conjugado de PPV com 8 (circunferência), 11 (triângulos) e 16 (estrelas) monómeros, em função da intensidade do campo eléctrico aplicado paralelo ao eixo desse segmento.

variação no valor de campo eléctrico que produz a destruição desses polarões, levando à separação entre o movimento da carga e do defeito estrutural e, conseqüentemente, ao regime de alta mobilidade. Os aspectos mais importantes que nós encontramos nestes resultados são: o limiar do campo eléctrico para a ocorrência de alta mobilidade de electrões ou lacunas diminui quando o comprimento de conjugação aumenta; o intervalo do campo eléctrico que corresponde à baixa mobilidade apresenta um comportamento oposto (ver ampliação na figura 3.31).

Embora os limites do campo eléctrico necessário para que o polarão se mova ao longo do segmento conjugado dependa do seu comprimento, os valores da mobilidade destes portadores de carga correspondentes ao patamar de mobilidade constante não parecem ser fortemente afectados pelo comprimento de conjugação.

3.2.4 Efeito da torção dos segmentos conjugados na mobilidade de carga intramolecular

Para estudarmos o efeito da torção dos segmentos conjugados na mobilidade de carga intramolecular, invertamos o sentido do campo eléctrico aplicado para que o movimento da carga se desse no sentido da torção. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.10.

Os nossos resultados sugerem que as intensidades do campo eléctrico aplicado necessário para que um electrão ou uma lacuna inicie o seu movimento nessa direcção e sentido e atravesse a torção são dependentes do sinal e do número de

Comprimento relativo dos dois segmentos PPV	Carga molecular ($\times 1.6 \times 10^{-19} \text{C}$)	Campo eléctrico (MV/cm)		
		Valor necessário para iniciar o movimento da carga em direcção à torção	Valor necessário para a carga atravessar a torção	Regime de mobilidade para a carga atravessar a torção
8 \perp 8	- 1	1.241	1.241	Alta μ
	+ 1	2.522	2.522	Alta μ
	- 2	3.155	3.155	Baixa μ
		-3.086	-3.086	Baixa μ
	+ 2	2.449	2.449	Baixa μ
		-2.108	-2.108	Baixa μ
11 \perp 5	- 1	-0.202	-1.739	Alta μ
	+ 1	0.760	1.930	Alta μ
	- 2	3.533	3.533	Baixa μ
		-3.656	-3.656	Baixa μ
	+ 2	3.630	3.630	Baixa μ
		-3.615	-3.615	Baixa μ

Tabela 3.10: O campo eléctrico necessário para os electrões ($Q = -1, -2$) e as lacunas ($Q = +1, +2$) injectadas em cadeias de PPV, com 2 segmentos conjugados de comprimento variável (medidos em número de monómeros) perpendiculares entre si, iniciarem o seu movimento em direcção à torção e atravessarem-na. Campos positivos têm a direcção e o sentido do eixo x mostrado na figura 3.27 e campos negativos têm sentido oposto.

cargas injectadas, bem como do comprimento relativo entre os dois segmentos conjugados da cadeia de PPV.

Se apenas um único electrão (ou lacuna) for injectado na cadeia de PPV e o comprimento dos dois segmentos conjugados for semelhante, não há movimento do polarão na direcção da torção e a carga injectada pode somente atravessar a torção se o campo eléctrico aplicado for suficientemente intenso para destruir o polarão (regime de alta mobilidade). Quando os dois segmentos têm comprimentos diferentes e a intensidade do campo eléctrico aplicado é superior a um certo valor, os polarões carregados, quer positivamente quer negativamente, movem-se ao longo do segmento em direcção à torção e são retidos nessa posição se não tiverem energia cinética suficiente para vencer a barreira de energia potencial criada pela torção. Todavia, a carga injectada de ambos os sinais pode atravessar a torção com alta mobilidade quando o campo eléctrico aplicado for suficientemente intenso para destruir o polarão.

Se houver dois portadores de carga do mesmo sinal, do tipo polarão, localizados

em ambas as extremidades da cadeia e o campo eléctrico aplicado for suficientemente intenso para mover um deles em direcção ao outro, esse polarão move-se ao longo da cadeia de PPV com muito baixa mobilidade e atravessa a torção independentemente do sinal da carga injectada e do comprimento do segmento onde esta estava inicialmente localizada, na ausência do campo aplicado.

As cargas injectadas, quer positivas quer negativas, podem atravessar a torção entre segmentos conjugados adjacentes com campos eléctricos aplicados mais baixos se houver somente um único electrão ou lacuna na cadeia de PPV. Neste caso, o electrão necessita de um campo mais baixo para atravessar a torção do que o lacuna. O comportamento oposto é previsto quando há duas cargas do mesmo sinal numa cadeia com segmentos conjugados de comprimentos idênticos.

3.3 Efeito da simetria em moléculas orgânicas conjugadas

Desenvolvimentos na modelação à escala molecular, usando métodos que combinam a dinâmica molecular com métodos quânticos autocoerentes [91], permitiram um avanço do nosso conhecimento sobre o transporte de carga intramolecular em sistemas poliméricos conjugados onde existe um forte acoplamento entre o movimento electrónico e atómico [71], bem como do efeito dos substituintes químicos e da quebra de conjugação nesse transporte de carga que foi apresentado nas secções 3.1 e 3.2.

Com o crescente interesse no desenvolvimento de sistemas electrónicos moleculares [75], torna-se crucial a compreensão da transferência electrónica através de condutores moleculares conjugados. Reichert e seus colaboradores [92] sugeriram que os gráficos da corrente eléctrica em função da diferença de potencial aplicada ao sistema metal – molécula conjugada – metal, obtidos experimentalmente, reproduzem a simetria espacial das moléculas (ver figura 3.32). Contudo, estas interpretações carecem de uma justificação mais completa. Apesar de haver evidência experimental dos efeitos do movimento atómico na condução electrónica através de moléculas orgânicas [93], o movimento dos átomos nos cálculos da corrente obtida, por efeito de túnel, através de condutores moleculares é frequentemente desprezado [94, 95].

Visto que os movimentos atómico e electrónico em moléculas conjugadas se influenciam mutuamente, usámos o método de dinâmica molecular quântica auto-coerente, descrito no capítulo 2, para investigar a transferência electrónica entre dois eléctrodos através de moléculas conjugadas não poliméricas, em função do campo eléctrico aplicado entre os eléctrodos. As moléculas estudadas apenas diferem entre si na simetria espacial relativamente ao eixo molecular. Os resultados destes cálculos serão usados na interpretação das experiências realizadas por Reichert e seus colaboradores [92]. Este método teórico dinâmico será também usado para calcular a evolução temporal da densidade electrónica, da dimerização em algumas posições atómicas e da geometria molecular, o que nos permitirá discutir as implicações de se desprezar o movimento atómico em cálculos do transporte de carga através de moléculas conjugadas não poliméricas.

Neste estudo, foram consideradas as interacções químicas entre os átomos da molécula conjugada e os átomos metálicos de ambos os eléctrodos a ela ligados à semelhança do que foi feito em estudos anteriores de fragmentos de cadeias

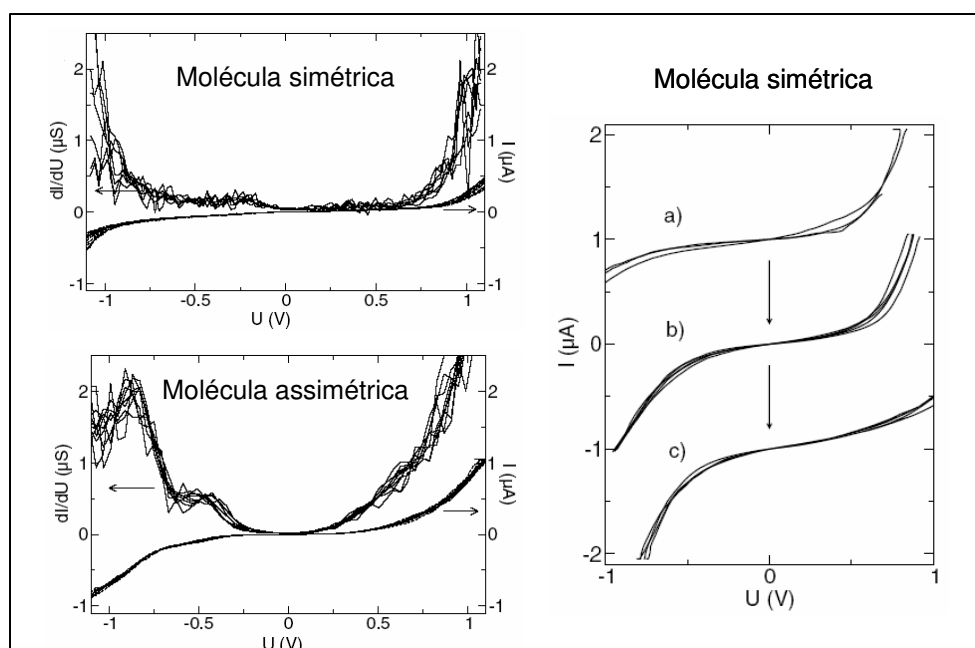


Figura 3.32: Gráfico da corrente eléctrica ($I(\mu A)$) em função da diferença de potencial ($U(V)$) aplicada, obtidos experimentalmente por Reichert e seus colaboradores [92] para uma mesma junção de metal–molécula simétrica–metal (canto superior esquerdo) e de metal–molécula assimétrica–metal (canto inferior esquerdo) e para três junções diferentes de metal–molécula simétrica–metal, ((a), (b), (c) do lado direito). Os gráficos da corrente e da sua derivada numérica em ordem à tensão aplicada ($dI/dU(\mu S)$) mostram que a transferência electrónica através da molécula assimétrica é assimétrica relativamente à inversão da diferença de potencial aplicada entre os eléctrodos, mas que essa transferência electrónica pode ser simétrica ou assimétrica através da molécula simétrica. De acordo com estes autores, a simetria das curvas corrente *versus* tensão reflete não só simetria espacial das moléculas conjugadas, mas também a existência ou não de simetria nos contactos entre essas moléculas e os eléctrodos.

poliméricas de trans-poliacetileno e poliimida em contacto com átomos metálicos [15, 21, 96].

3.3.1 Geometria molecular optimizada

Antes da aplicação de um campo eléctrico foi calculada a geometria optimizada das moléculas 9,10-Bis((2'-para-mercaptofenil)-etil)-antraceno (molécula simétrica) e de 1,4-Bis((2'-para-mercaptofenil)-etil)-2-acetil-amino-5-nitro-benzo (molécula assimétrica) ligadas a átomos de sódio, que representam os átomos metálicos dos dois eléctrodos ligados à molécula (ver figura 3.33).

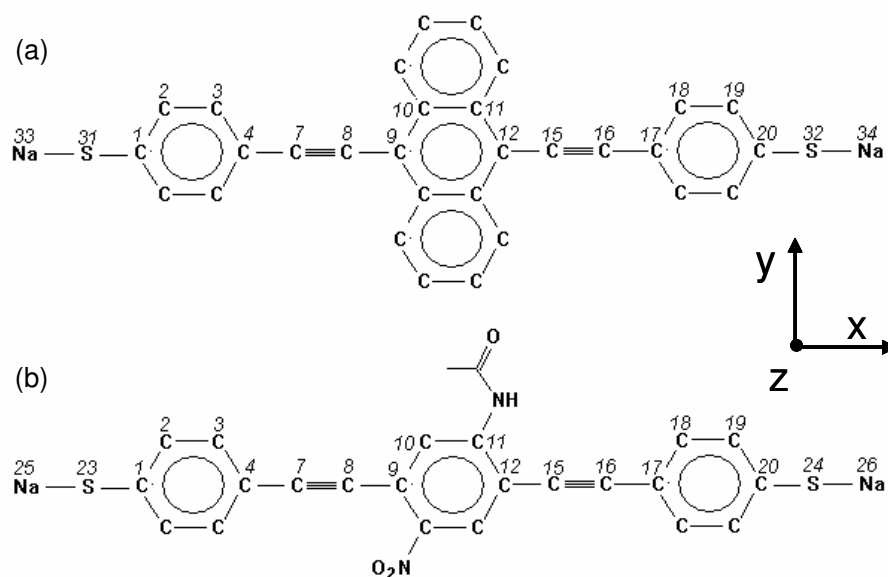


Figura 3.33: Diagrama esquemático das moléculas simétrica (a) [9, 10-Bis ((2'-para-mercaptofenil)-etil)-antraceno] e a assimétrica (b) [1, 4-Bis ((2'-para-mercaptofenil)-etil)-2-acetil-amino-5-nitro-benzeno] ligadas a átomos de sódio. Alguns átomos estão numerados para ser mais fácil a sua identificação.

3.3.2 Transferência electrónica no sistema metal–molécula–metal

Quando um campo eléctrico uniforme foi aplicado a ambas as moléculas, na direcção paralela ao eixo molecular (direcção paralela ao eixo x) que liga os dois átomos de sódio (Na), não foram permitidos os movimentos dos átomos dos eléctrodos. A interacção química entre as moléculas conjugadas e os átomos metálicos permitiu-nos estudar a transferência electrónica entre o ânodo e o cátodo através dessas moléculas.

A transferência electrónica entre o ânodo e o cátodo através das moléculas simétrica e assimétrica ocorre antes do movimento dos átomos dessas moléculas ter início. A figura 3.34 mostra a variação de carga nos átomos de sódio ligados às moléculas simétrica e assimétrica causada pela aplicação do campo eléctrico, nesta situação. Supondo que cada átomo de sódio é um dos átomos de um eléctrodo metálico plano cuja superfície é perpendicular à direcção do campo eléctrico aplicado, então a relação entre a diferença de potencial (U) aplicada entre esses eléctrodos e a intensidade do campo eléctrico ($|\vec{E}|$) criado na região entre eles pode ser dada por:

$$U = |\vec{E}|d \quad (3.3)$$

em que d é a separação entre os dois eléctrodos paralelos (que corresponde ao comprimento de ambas as moléculas e que é de 2 nm, aproximadamente). Assim, a gama de intensidades do campo eléctrico aplicado correspondente à diferença de potencial de -1 V a $+1$ V que foi utilizada no trabalho experimental efectuado por Reichert e seus colaboradores [92] é de -5 MVcm $^{-1}$ a $+5$ MVcm $^{-1}$.

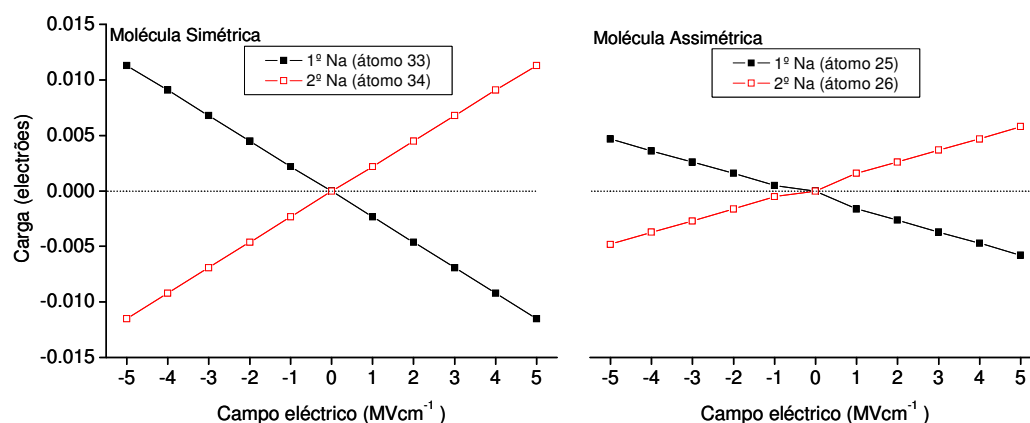


Figura 3.34: Variação na carga dos átomos de sódio de ambos os eléctrodos ligados às moléculas simétrica (lado esquerdo) e assimétrica (lado direito) quando se aplica um campo eléctrico uniforme na direcção paralela ao eixo molecular (eixo x). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C.

Os nossos resultados indicam que, para esta gama de intensidades do campo eléctrico aplicado, o armazenamento de carga em ambas as moléculas é praticamente insignificante. Os resultados sugerem também que há maior transferência de carga do ânodo para o cátodo através da molécula simétrica do que da molécula assimétrica. A quantidade de carga transferida entre os átomos de sódio dos dois eléctrodos através da molécula simétrica é a mesma quando se inverte o sentido do campo eléctrico aplicado, independentemente da sua intensidade. No caso da transferência electrónica entre os eléctrodos com a molécula assimétrica, há maior quantidade de carga transferida entre os dois átomos de sódio num sentido do que no outro. Estes resultados podem explicar a simetria observada nas curvas experimentais corrente *versus* tensão da molécula simétrica [92] quando esta está quimicamente ligada a ambos os eléctrodos. No entanto, a pequena diferença na quantidade de carga transferida entre os eléctrodos através da molécula assimétrica, quando se inverte o sentido do campo eléctrico aplicado, poderá por si não ser suficiente para explicar a assimetria observada nas curvas experimentais corrente *versus* tensão para esta molécula (ver figura 3.32). Como iremos ver mais adiante, esta explicação é demasiado simplista. Apenas com uma análise temporal da resposta da molécula, a campos eléctricos externos, é possível compreender as

diferenças e semelhanças no comportamento das moléculas simétrica e assimétrica e dos seus efeitos para a transferência electrónica entre os eléctrodos, através delas.

3.3.3 Variação temporal da dimerização e distribuição de carga na molécula

Devido ao acoplamento entre o movimento electrónico e o movimento atómico, a transferência electrónica descrita anteriormente dá origem a um movimento dos átomos da molécula em torno da sua posição de equilíbrio. A resposta da molécula à transferência electrónica pode ser estudada calculando a evolução temporal do padrão de dimerização (através da equação 3.1) dos átomos de carbono identificados na figura 3.33.

A evolução temporal da carga e dimerização dos átomos de carbono $C4$ e $C15$ de ambas as moléculas, para um campo eléctrico aplicado de $-5\hat{i}$ MVcm $^{-1}$, são mostradas nas figuras 3.35 e 3.36. Foram escolhidos os átomos $C4$ e $C15$ porque estes representam o comportamento dos restantes átomos de carbono do eixo molecular com ligações $C=C-C$ e $C-C\equiv C$, respectivamente.

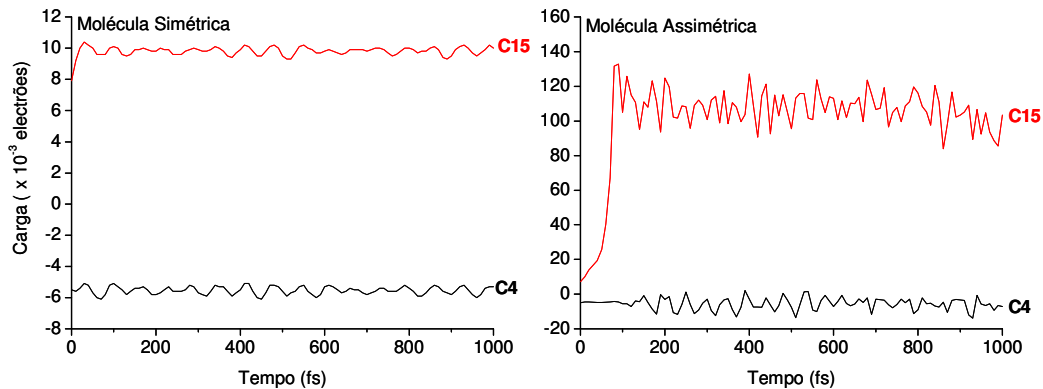


Figura 3.35: Evolução temporal da carga dos átomos de carbono $C4$ e $C15$ das moléculas simétrica (lado esquerdo) e assimétrica (lado direito), quando se aplica o campo eléctrico de $-5\hat{i}$ MV/cm. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C.

Verifica-se que há uma oscilação da dimerização e da carga atómica em ambas as moléculas sendo a amplitude e a frequência dessas oscilações maiores para a molécula assimétrica. A diferença de comportamento entre o átomo $C4$ e $C15$ deve-se ao facto do primeiro estar ligado aos carbonos vizinhos por duas ligações simples e uma dupla, enquanto que no caso do átomo $C15$ a ligação dupla é substituída por uma ligação tripla.

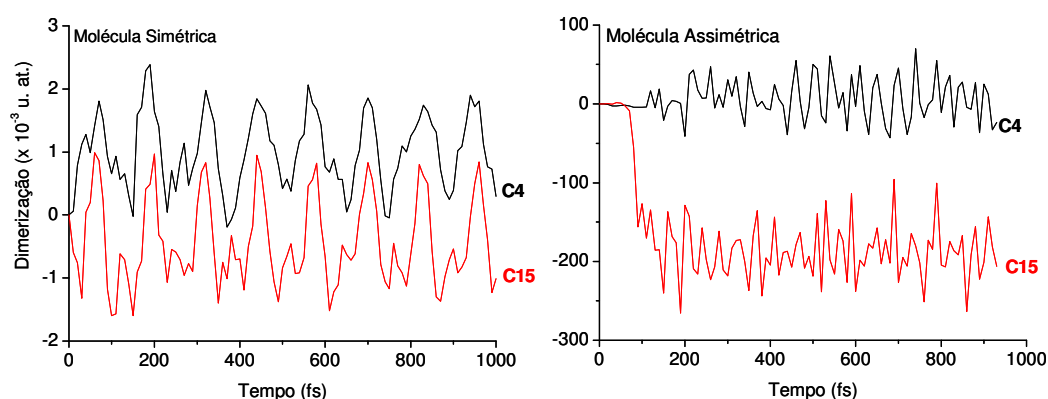


Figura 3.36: Evolução temporal da dimerização dos átomos de carbono $C4$ e $C15$ das moléculas simétrica (lado esquerdo) e assimétrica (lado direito), quando se aplica o campo eléctrico de $-5\hat{i}$ MV/cm.

As figuras 3.37 e 3.38 mostram a distribuição de carga dos átomos de carbono identificados na figura 3.33 e o padrão de dimerização correspondente a essas posições atómicas em três instantes diferentes, isto é, ao fim de 30, 60 e 130 fs, para as moléculas simétrica e assimétrica.

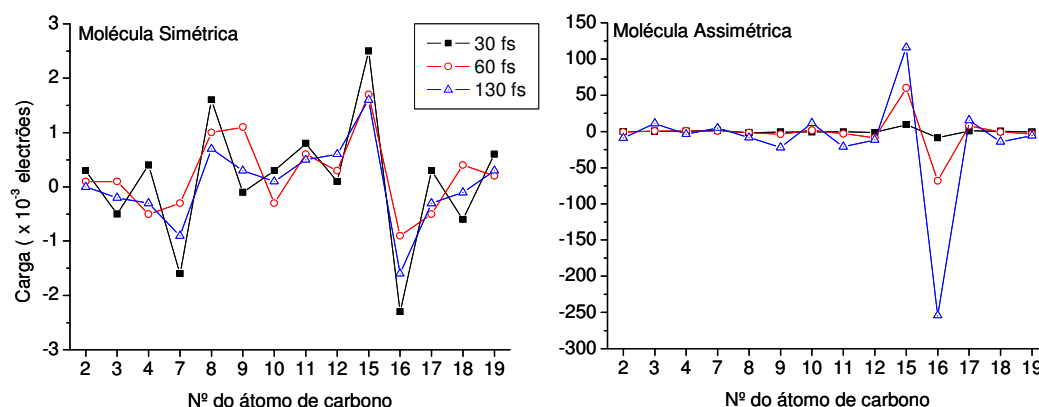


Figura 3.37: Distribuição da carga armazenada nos átomos de carbono identificados na figura 3.33 para as moléculas simétrica (lado esquerdo) e assimétrica (lado direito) em 3 instantes de tempo diferentes, quando se aplica o campo eléctrico de $-5\hat{i}$ MV/cm. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C.

Devido ao acoplamento entre os movimentos electrónico e atómico, o padrão de dimerização da molécula simétrica varia no tempo e parece mover-se ao longo da molécula enquanto que a carga armazenada nos correspondentes átomos de carbono apenas oscila no tempo independentemente do sentido do campo eléctrico aplicado. No caso da molécula assimétrica verifica-se um armazenamento de carga acentuado nos átomos de carbono $C15$ e $C16$ ligados por uma ligação tripla (ver figura 3.37) o que leva a um aumento da dimerização nesta região da molécula

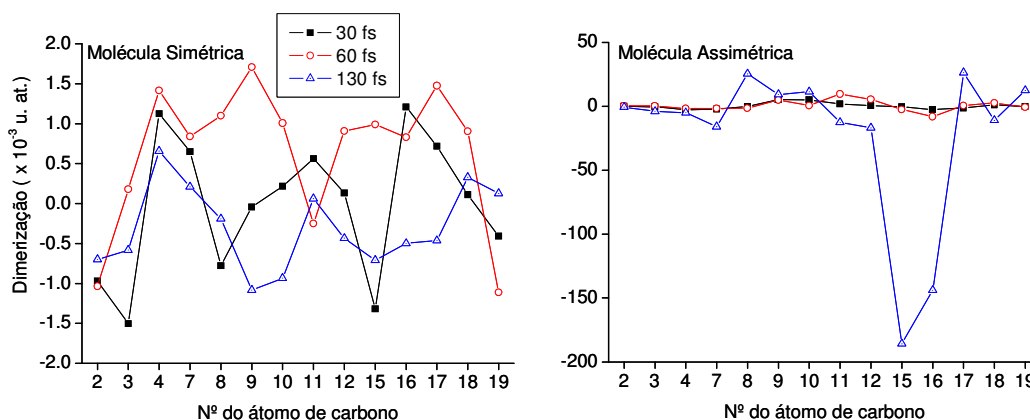


Figura 3.38: Padrão de dimerização das moléculas simétrica (lado esquerdo) e assimétrica (lado direito) para 3 instantes diferentes, quando se aplica o campo eléctrico de $-5\hat{i}$ MV/cm.

(ver figura 3.38). Quando se inverte o sentido do campo eléctrico aplicado, estas variações acentuadas passam a ocorrer nos carbonos $C7$ e $C8$ que estão ligados pela outra ligação tripla.

3.3.4 Evolução temporal da carga dos átomos dos eléctrodos

Na ausência de campo eléctrico, a densidade de carga electrónica de ambos os átomos de sódio ligados à molécula simétrica (átomos 33 e 34 indicados na figura 3.33a) é igual. Quando se aplica um campo eléctrico no sentido negativo do eixo x com uma dada intensidade, ocorre transferência de carga negativa do 1º Na (átomo 33) para o 2º Na (átomo 34) e conseqüentemente o 1º átomo de Na fica carregado positivamente enquanto que o 2º átomo de Na fica carregado negativamente. Se se inverter o sentido do campo eléctrico aplicado, o sentido de transferência da carga negativa também se inverte, mas a quantidade de carga transferida mantém-se constante para a mesma intensidade do campo aplicado (ver figura 3.34). A evolução temporal do movimento atómico na molécula simétrica dá origem a uma variação periódica da carga dos átomos de sódio a ela ligados (ver figura 3.39 onde as linhas contínuas e a tracejada representam a evolução temporal das cargas armazenadas nos átomos de sódio 33 e 34 indicadas na figura 3.33a, respectivamente). A amplitude das variações de carga para os átomos metálicos não parece ser afectada pela intensidade e sentido do campo eléctrico aplicado. Neste caso, verifica-se que a evolução temporal da carga nos

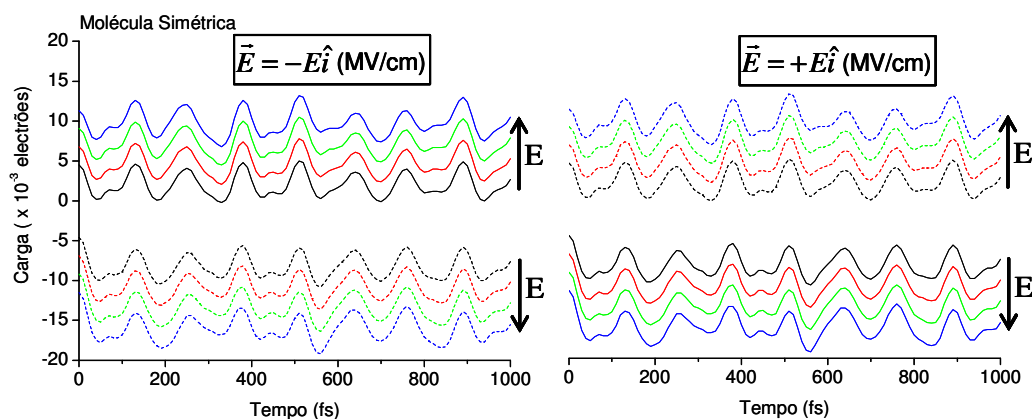


Figura 3.39: Evolução temporal da carga armazenada nos átomos de sódio 33 e 34, indicados na figura 3.33a (o 1º Na – átomo 33 – é representado pelas linhas contínuas e o 2º Na – átomo 34 – é representado pelas linhas a tracejado) ligados à molécula simétrica para campos eléctricos aplicados na direcção paralela ao eixo x com sentidos negativo (lado esquerdo) e positivo (lado direito) e diferentes intensidades ($|\vec{E}| = 2, 3, 4, 5$ MV/cm). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C.

dois átomos de sódio é idêntica e que a transferência de carga negativa entre eles é simétrica relativamente à inversão do sentido do campo eléctrico aplicado.

Na figura 3.40 está representada a evolução temporal da carga dos dois átomos de sódio ligados à molécula assimétrica (átomos 25 e 26 indicados na figura 3.33b) na presença do campo eléctrico. Há uma oscilação da carga armazenada em

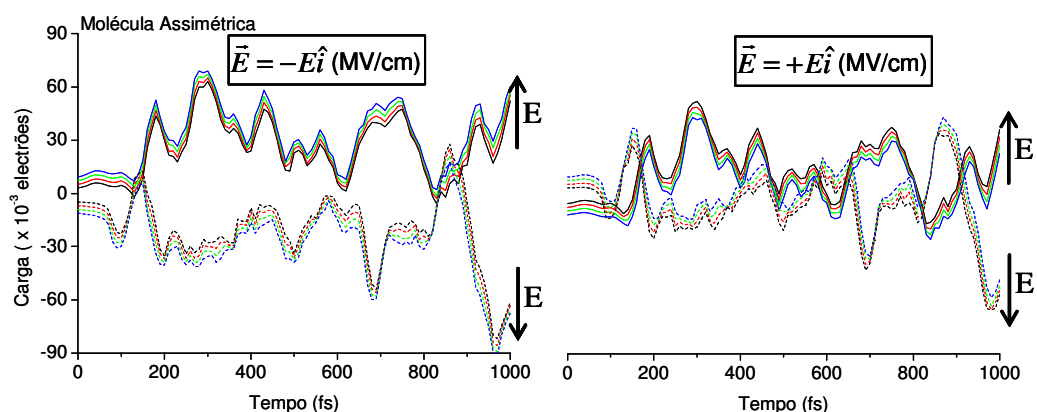


Figura 3.40: Evolução temporal da carga armazenada nos átomos de sódio 25 e 26 indicados na figura 3.33b (o 1º Na – átomo 25 – é representado pelas linhas contínuas e o 2º Na – átomo 26 – é representado pelas linhas a tracejado) ligados à molécula assimétrica para campos eléctricos aplicados na direcção paralela ao eixo x com sentidos negativo (lado esquerdo) e positivo (lado direito) e diferentes intensidades ($|\vec{E}| = 2, 3, 4, 5$ MV/cm). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C.

ambos os átomos de sódio, mas a sua evolução temporal é bastante diferente,

contrariamente ao que se observou para a molécula simétrica. Apesar das variações na intensidade e no sentido do campo eléctrico não alterarem significativamente esses perfis temporais, a transferência de carga entre os átomos de sódio deixa de ser simétrica, relativamente à inversão do sentido do campo eléctrico aplicado.

No caso da molécula simétrica, é também possível obter a transferência de uma quantidade de carga, entre os dois átomos de sódio a ela ligados, diferente nos dois sentidos e uma evolução temporal da carga nesses átomos bastante diferente entre si e muito diferente daquela mostrada na figura 3.39, bastando para isso afastar ou aproximar um desses átomos relativamente à molécula. A figura 3.41 mostra o efeito do afastamento do 2º átomo de sódio (átomo 34 indicado na figura 3.33a) de 2 u.at. na evolução temporal da carga de ambos os átomos de sódio em contacto com a molécula simétrica. A variação da carga desses átomos ao longo do tempo,

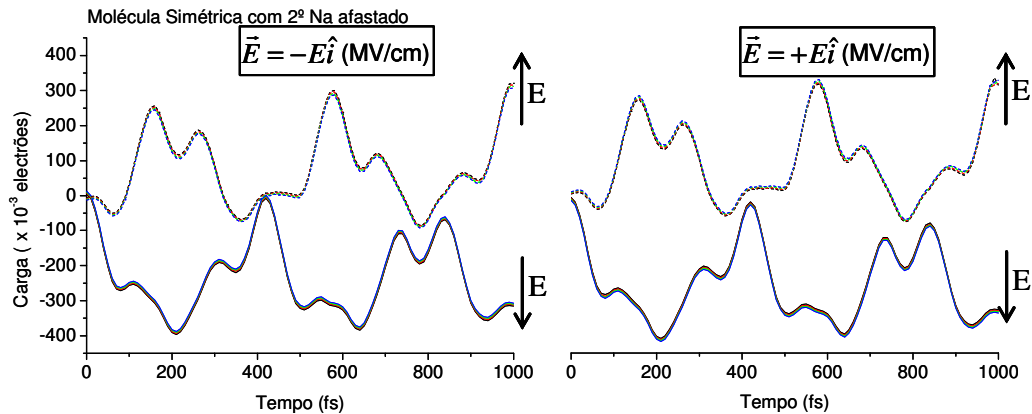


Figura 3.41: Evolução temporal da carga armazenada nos átomos de sódio 33 e 34, indicadas na figura 3.33a (o 1º Na – átomo 33 – é representado pelas linhas contínuas e o 2º Na – átomo 34 – é representado pelas linhas a tracejado) ligados à molécula simétrica quando a distância entre o 2º átomo de Na (átomo 34) e o átomo de S (átomo 32) é aumentada de 2 u.at., para campos eléctricos aplicados na direcção paralela ao eixo x com sentidos negativo (lado esquerdo) e positivo (lado direito) e diferentes intensidades ($|\vec{E}| = 2, 3, 4, 5 \text{ MV/cm}$). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

nesta situação, deixa de ser periódica e a inversão do sentido do campo eléctrico aplicado não leva a uma troca de perfis de variação temporal de carga entre os dois átomos de sódio, à semelhança do que foi obtido para o caso da molécula assimétrica. Isto deve-se ao aparecimento de um movimento de translação da molécula simétrica do tipo oscilatório entre os átomos de sódio (ver figura 3.42a) que não se verificou quando a distância entre a molécula e os dois átomos de sódio era igual ao comprimento de ligação entre os átomos de enxofre e sódio.

Na molécula assimétrica, apesar da distância entre a molécula e os dois átomos

de sódio ser igual ao comprimento de ligação entre os átomos de enxofre e sódio, verificou-se que a aplicação de um campo eléctrico uniforme dava origem a uma distorção na molécula (ver figura 3.42b).

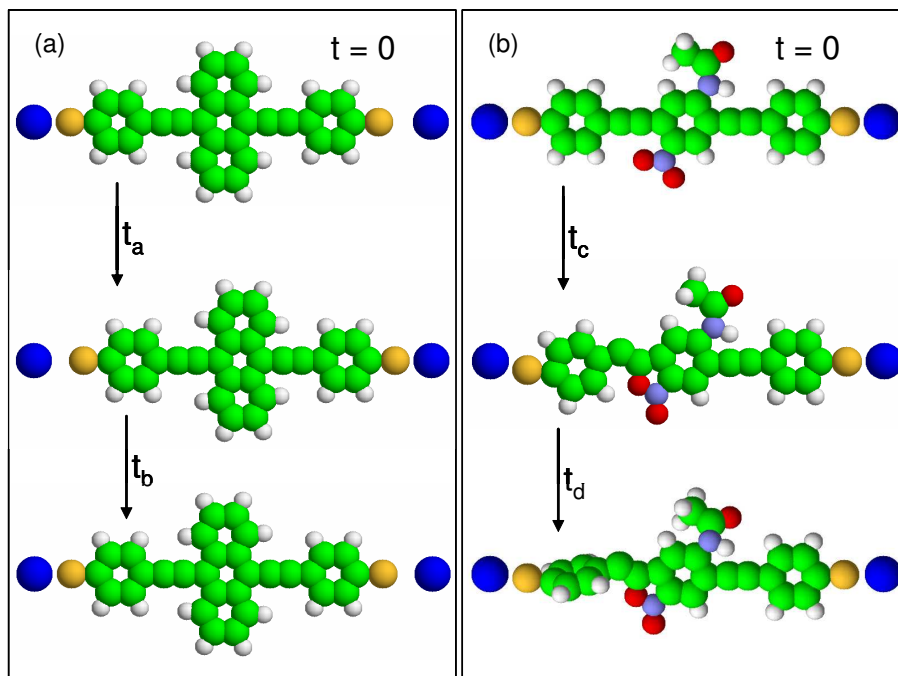


Figura 3.42: Geometria otimizada da molécula simétrica, entre os dois átomos de sódio 33 e 34 indicadas na figura 3.33a, quando a distância entre eles foi aumentada de 2 u.at. (lado esquerdo) e da molécula assimétrica, entre os dois átomos de sódio 25 e 26 indicadas na figura 3.33b (lado direito), em 3 instantes de tempo diferentes, quando se aplica o campo eléctrico de $-5\hat{i}$ MV/cm.

Para verificarmos se a diferença dos perfis de variação temporal de carga dos dois átomos de sódio ligados à molécula assimétrica seria devida à ocorrência da distorção molecular, estudou-se a transferência electrónica através desta molécula permitindo apenas o movimento dos átomos de carbono do seu eixo molecular na direcção paralela ao eixo x. Nesta situação, verificou-se a ausência de distorção da molécula assimétrica. A evolução temporal da carga dos dois átomos de sódio é, nestas condições, parecida com a que foi obtida para a molécula simétrica quando a distância entre a molécula e os átomos dos dois eléctrodos é idêntica (comparar as figuras 3.39 e 3.43). Neste caso, verifica-se que a inversão do sentido do campo eléctrico aplicado não altera significativamente a quantidade de carga transferida entre os dois átomos de sódio. Assim, se a distorção da molécula assimétrica não ocorresse, a assimetria na transferência electrónica entre os dois eléctrodos relativamente ao sentido do fluxo de carga seria praticamente inexistente.

Os nossos resultados sugerem que as pequenas diferenças na quantidade de

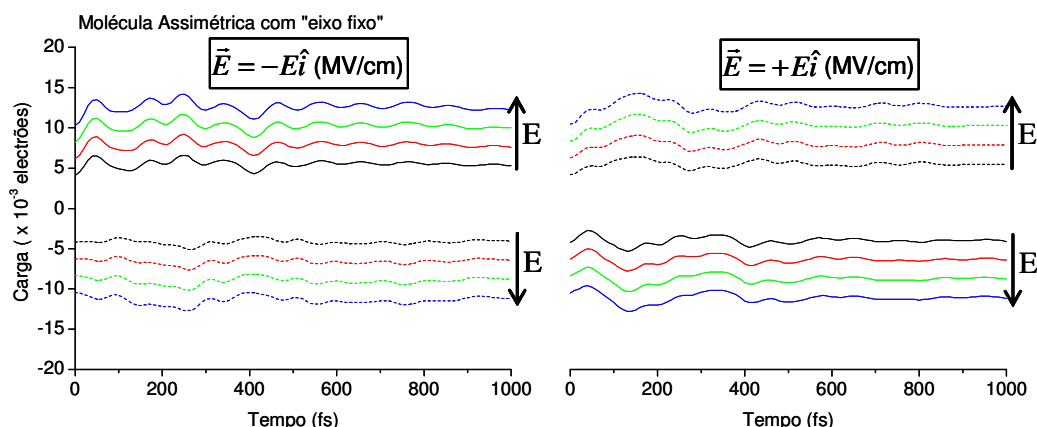


Figura 3.43: Evolução temporal da carga armazenada nos átomos de sódio 25 e 26 indicadas na figura 3.33b (o 1º Na – átomo 25 – é representado pelas linhas contínuas e o 2º Na – átomo 26 – é representado pelas linhas a tracejado) ligados à molécula assimétrica, quando o movimento dos átomos de carbono do eixo molecular é apenas permitido na direcção paralela ao eixo x (“eixo fixo”), para campo eléctrico aplicado na direcção paralela a esse eixo com sentidos negativo (lado esquerdo) e positivo (lado direito) e diferentes intensidades ($|\vec{E}| = 2, 3, 4, 5 \text{ MV/cm}$). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

carga transferida, entre os átomos metálicos dos dois eléctrodos nos dois sentidos, devido à assimetria espacial da molécula conjugada a eles ligada ou à assimetria nos contactos entre essa molécula e os eléctrodos, não é suficiente para explicar as acentuadas assimetrias dos resultados experimentais da corrente *versus* tensão obtidos por Reichert e seus colaboradores [92]. Assim, os movimentos moleculares de distorção e translação devem contribuir fortemente para a obtenção das acentuadas assimetrias observadas experimentalmente.

3.4 Efeito da estrutura e das bases no ADN

A molécula de ácido desoxirribonucléico (ADN) é uma molécula orgânica não só com grande importância biológica, pois contém a informação genética codificada dos organismos, mas também é altamente interessante do ponto de vista tecnológico devido às suas capacidades de autoconstrução e às suas propriedades de condução eléctrica.

Os processos electrónicos relacionados com a injeção e transporte de carga em moléculas de ADN são muito importantes quer em contextos biológicos (por exemplo, na detecção e reparação de bases danificadas [97]), quer em contextos tecnológicos (por exemplo, a utilização de moléculas de ADN como material condutor em sensores electroquímicos [98,99] e em futuras nanotecnologias, como a electrónica molecular [100,101]). Motivado por estas potenciais aplicações, foram realizados numerosos estudos, quer teóricos quer experimentais, sobre as propriedades de transporte de carga do ADN, cujos resultados foram recentemente sumariados num artigo de revisão publicado por Taniguchi e Kawai [102].

Apesar do intenso esforço realizado até esta data, os efeitos da estrutura e sequência de bases nas propriedades intramoleculares do ADN, que condicionam quer o transporte de carga ao longo da molécula quer entre moléculas vizinhas, são ainda largamente desconhecidos. O método de dinâmica molecular quântica, descrito no capítulo 2, foi escolhido para calcularmos as propriedades estáticas do ADN (energias internas das moléculas e iões moleculares com geometrias optimizadas) e as propriedades dinâmicas de transferência electrónica intramolecular. O uso deste método quântico dinâmico é importante para compreendermos o comportamento físico destas moléculas, quando ocorrem alterações do seu estado de carga e, é certamente, essencial para uma descrição correcta da transferência de carga intramolecular na presença de um campo eléctrico.

3.4.1 Geometria molecular optimizada

Uma cadeia de ADN é constituída por uma sequência de nucleótidos, cada um dos quais é formado por um grupo fosfato ligado a um açúcar (pentose) que por sua vez está ligado a uma base nitrogenada. Os nucleótidos estão ligados entre si por ligações fosfodiéster formando pontes de fosfato. A molécula de ADN é formada por duas cadeias enroladas ao longo do mesmo eixo, formando uma hélice dupla. Uma das cadeias tem a direcção da sua síntese, enquanto que a outra está invertida. Com base na estrutura de hélice dupla do ADN e nas características

de hidrofobicidade das moléculas, a estrutura do ADN fica da seguinte forma: o grupo fosfato e o açúcar (parte hidrofílica) - estão localizados na parte externa da molécula; as bases nitrogenadas (parte hidrofóbica) - estão localizadas na parte interna da molécula (ver figura 3.44).

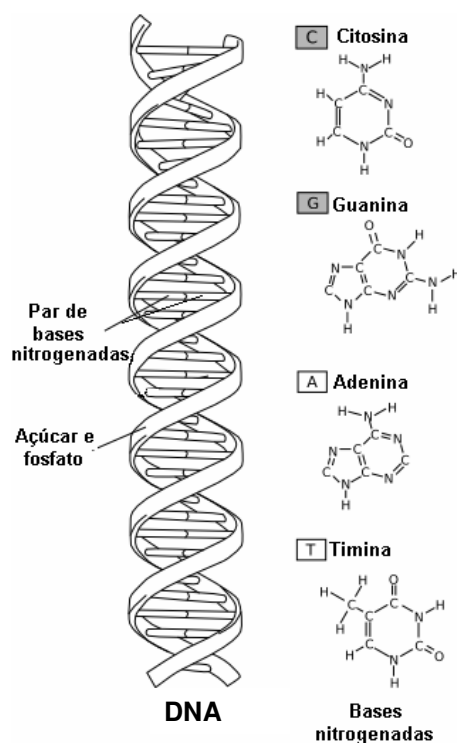


Figura 3.44: Estrutura esquemática de uma molécula de ADN (lado esquerdo). Estrutura química das bases nitrogenadas (lado direito).

O emparelhamento das bases das duas cadeias dá-se de maneira padronizada: sempre uma purina com uma pirimidina, especificamente a adenina (A) com a timina (T) e a citosina (C) com a guanina (G). A proximidade destas bases possibilita a formação de pontes de hidrogénio, sendo que a adenina forma duas pontes de hidrogénio com a timina e a citosina forma três pontes com a guanina (ver figura 3.45).

Diversos estudos teóricos e experimentais mostraram que existem várias formas de ADN (polimorfismo estrutural) [103]. Existem duas formas de ADN com a hélice rodando para a direita, chamadas A-ADN e B-ADN, e uma forma com a hélice rodando para a esquerda designada Z-ADN. Para perfazer uma volta completa na hélice das estruturas do tipo Z, A e B são necessários 12, 11 e 10 pares de bases, respectivamente, como é mostrado na figura 3.46.

Geralmente, em solução aquosa, o ADN assume a conformação B. Contudo, o ADN pode assumir a conformação A, quando há pouca água disponível para

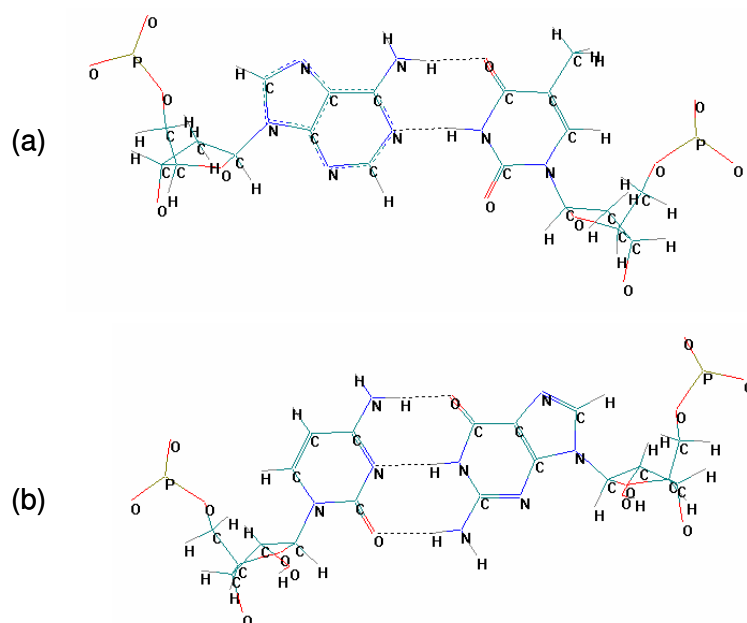


Figura 3.45: Emparelhamento dos nucleótidos: (a) a adenina com a timina; (b) a citosina com a guanina.

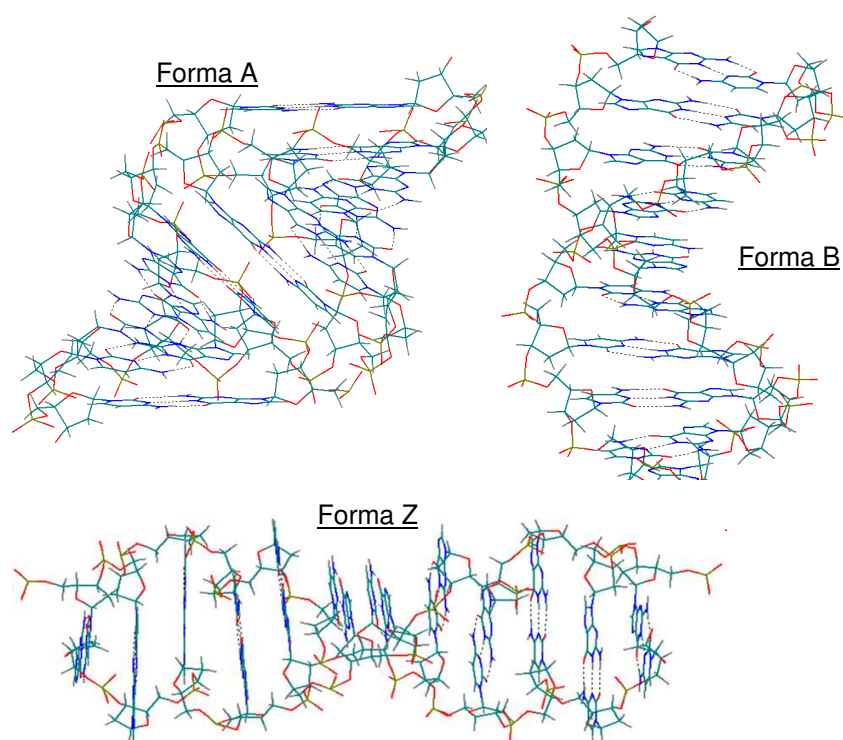


Figura 3.46: Estruturas moleculares de ADN típicas: forma A, forma B e forma Z, onde para completar uma volta na hélice são necessários 11, 10 e 12 pares de bases, respectivamente. Nas formas A, B, Z a distância entre os nucleótidos é 2.56, 3.38 e 3.70 Å e o ângulo de rotação entre pares de bases consecutivos é 32.7°, 36.0° e 30.0°, respectivamente [103].

interagir com a hélice dupla, ou a conformação Z, quando o ADN encontra-se em solução aquosa com altas concentrações de cations.

Para se perceber os efeitos da estrutura e sequência de bases na injeção e transferência de carga, construíram-se moléculas isoladas de ADN com hélice simples e dupla. Foram estudadas as moléculas poli(A)-poli(T), onde todas as bases de uma hélice são adenina (A) e as base da outra hélice são timina (T), e poli(C)-poli(G), que contém apenas pares de base citosina (C) numa hélice e guanina (G) na outra. Em paralelo foram criadas moléculas isoladas com hélice simples de poli(A), poli(T), poli(C), poli(G). Todas estas seis moléculas foram estudadas com as conformações A, B e Z e o seu comprimento tem o número de nucleótidos necessário para fazer uma volta completa da hélice (ver tabela 3.11).

Moléculas de ADN		Nº de nucleótidos / Nº de átomos					
		Forma A		Forma B		Forma Z	
Hélice simples	Poli(A)		352		320		384
	Poli(T)		352		320		384
	Poli(C)	11	330	10	300	12	360
	Poli(G)		363		330		396
Hélice dupla	Poli(A)-Poli(T)	11	704	10	640	12	768
	Poli(C)-Poli(G)	pares	693	pares	630	pares	756

Tabela 3.11: Número de nucleótidos e número de átomos de cada molécula de ADN em estudo.

Antes de se injectar carga nessas moléculas, obtivemos a sua geometria otimizada e calculámos a sua energia interna e a carga localizada em cada um dos seus átomos. Seguidamente injectámos uma ou duas cargas de igual sinal, alterando dessa forma o seu estado de carga, e procedemos novamente à optimização da geometria molecular do ião resultante, obtendo-se no final a sua energia interna e a distribuição da carga pelos átomos do novo sistema. Verificámos que foram necessários poucos passos de dinâmica molecular (da ordem das dezenas) para obter a estrutura relaxada dos iões positivos e negativos do ADN a partir da geometria optimizada da molécula. Isto indica que esta alteração no estado de carga do ADN não desestabiliza o mínimo de energia e que as geometrias da molécula e dos iões moleculares não diferem muito entre si.

Alguns detalhes computacionais são úteis para se obter uma ideia clara do esforço computacional que estes cálculos envolveram. Num computador Pentium IV, a optimização das funções de onda electrónicas requer mais de 24 horas por passo de dinâmica molecular e dezenas destes passos foram necessários para se

obter a geometria otimizada das moléculas e iões moleculares do ADN.

3.4.2 Análise da energia interna

Independentemente da conformação, do tipo de base e da molécula ser de hélice simples ou dupla, as moléculas de ADN em estudo são mais estáveis quando estão carregadas electricamente (ver figura 3.47). Quanto mais negativo for o ião, maior a sua estabilidade.

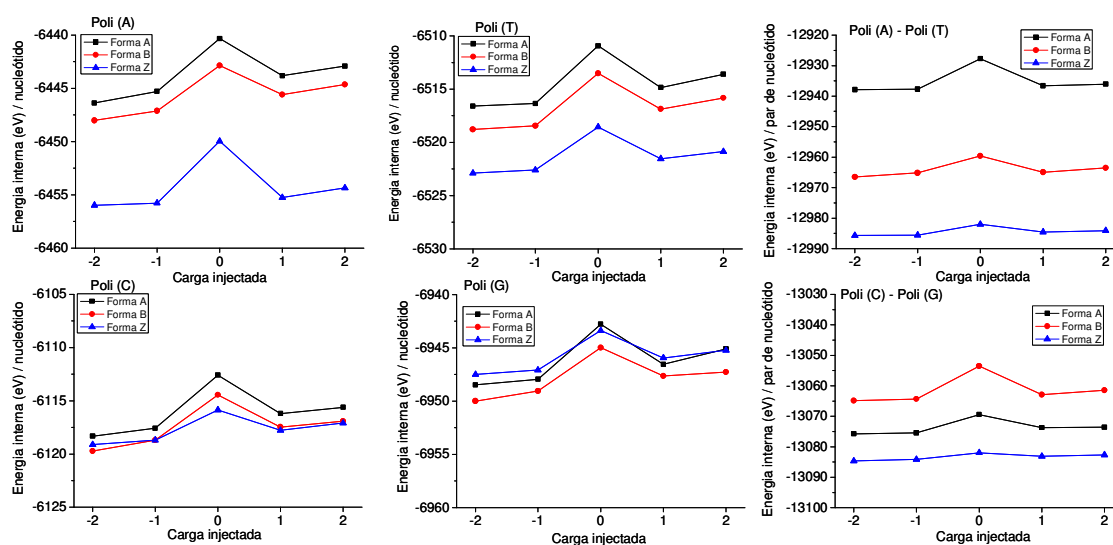


Figura 3.47: Energia interna por nucleótido das moléculas e dos respectivos iões de ADN, em estudo.

3.4.3 Distribuição da carga injectada

Quando se adiciona ou remove um ou dois electrões de uma molécula de ADN, com hélice simples ou dupla, a carga injectada fica distribuída pelos átomos de todos os nucleótidos. A carga armazenada em cada nucleótido varia ao longo do eixo molecular, independentemente do sinal e valor da carga injectada, da conformação, do tipo de pares de bases da molécula de ADN e desta ser constituída por uma hélice simples ou dupla (ver figura 3.48 e 3.49). Esta variação de carga é mais notória para as conformações A e B do que para a Z.

A distribuição de carga injectada nas moléculas de ADN é muito diferente da que foi obtida para os polímeros condutores, apresentada na secção 3.1.3. Ao contrário destes, nas moléculas de ADN não é possível distinguir, pela sua distribuição, quer o sinal da carga quer o seu valor absoluto.

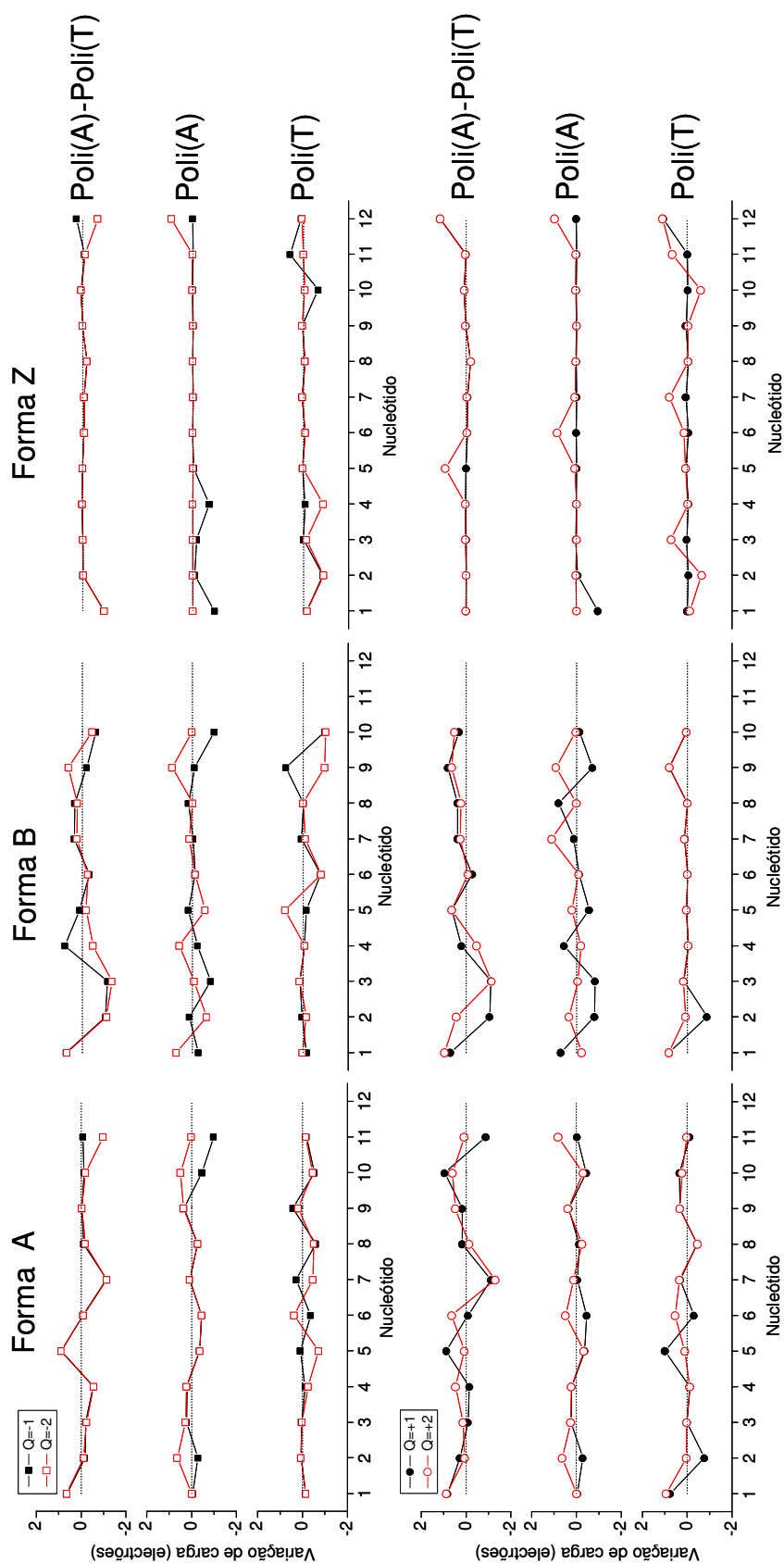


Figura 3.48: Carga armazenada nos nucleótidos ao longo do eixo molecular resultante da injeção de um ou dois electrões (quadrados) ou de uma ou duas lacunas (círculos) em moléculas de poli(A)-poli(T), poli(A) e poli(T) com as diferentes conformações, A, B e Z. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C.

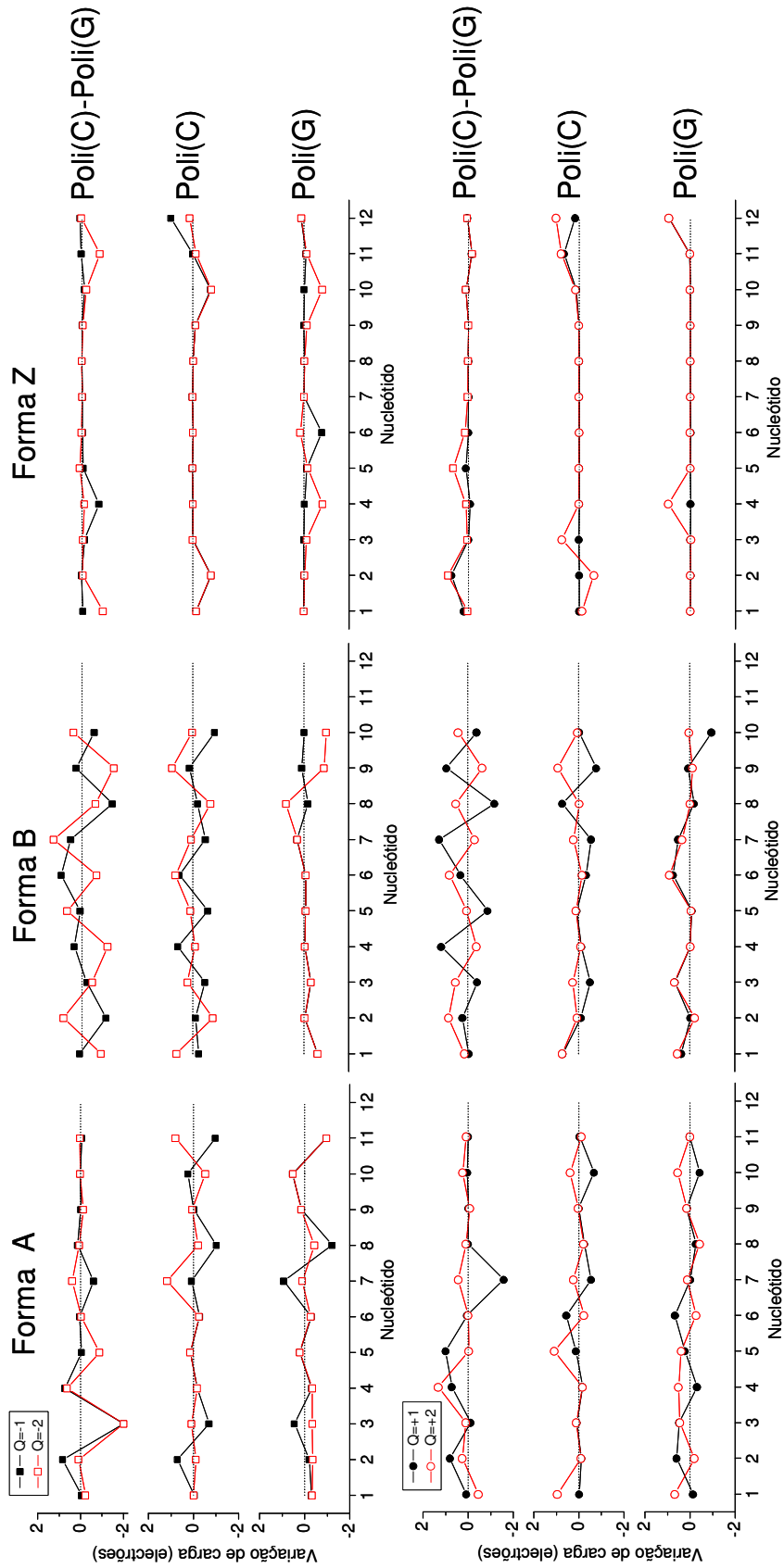


Figura 3.49: Carga armazenada nos nucleótidos ao longo do eixo molecular resultante da injeção de um ou dois electrões (quadrados) ou de uma ou duas lacunas (círculos) em moléculas de poli(C)-poli(G), poli(C) e poli(G) com as diferentes conformações, A, B e Z. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C.

3.4.4 Energia de ionização, afinidade electrónica e potencial químico

Os cálculos da energia de ionização e da afinidade electrónica de 1ª e 2ª ordem irão merecer aqui uma referência muito especial pela possibilidade que oferecem para interpretar a eficiência de injeção de carga em moléculas de ADN e racionalizar a dependência da conformação e do tipo de bases.

A comparação das energias de ionização e das afinidades electrónicas das moléculas de ADN com hélice dupla de poli(A)-poli(T) e poli(C)-poli(G), com as conformações A, B e Z (ver tabela 3.12) revela aspectos de interesse. A primeira

Energias (eV)					
molécula	forma	I_1	A_1	I_2	A_2
poli(A)-poli(T)	A	-97.8	109.9	-92.1	112.1
	B	-53.6	56.0	-39.2	69.2
	Z	-30.1	42.5	-25.0	44.3
poli(C)-poli(G)	A	-47.2	65.9	-45.8	69.4
	B	-93.4	107.9	-79.1	113.2
	Z	-13.7	26.5	-8.8	32.1

Tabela 3.12: Energia de ionização e afinidade electrónica de 1ª e 2ª ordem para as moléculas de ADN de hélice dupla, em estudo.

ilação a extrair é que a injeção, ou remoção, de um ou dois electrões numa molécula de ADN é um processo exoenergético, porque os valores das energias de ionização são negativos e os valores das afinidades electrónicas são positivos (ver convenção de sinais definida na secção 2.1.3). Outro aspecto importante é que, para o mesmo tipo de bases, as energias libertadas na injeção ou remoção de um ou dois electrões numa molécula de ADN são menores para a conformação Z. Repare-se, ainda, numa conclusão especialmente interessante a extrair dos resultados da tabela 3.12: a maior facilidade com que se injecta um ou dois electrões ou lacunas nas moléculas de ADN ocorre na forma A para o poli(A)-poli(T) e na forma B para o poli(C)-poli(G), sendo o seu valor semelhante.

Vários estudos experimentais confirmaram que moléculas de ADN com diferentes sequências de bases se comportam como semicondutores de banda larga [104].

K. H. Yoo e seus colaboradores [81] observaram experimentalmente o comportamento semiconductor do poli(A)-poli(T) e poli(C)-poli(G), e mostraram que o primeiro se comporta como um semiconductor do tipo n , enquanto que o segundo se comporta como um semiconductor do tipo p . As curvas experimentais corrente

versus tensão sugerem que os contactos entre estas moléculas e os eléctrodos de ouro e titânio, usados nestas experiências, são não óhmicos.

O trabalho de extracção de um metal (Θ_m) é definido como a diferença na energia potencial de um electrão entre o nível de vácuo ($E = 0$) e o nível de Fermi (E_F). A energia do nível de Fermi tem significado do ponto de vista termodinâmico e, à temperatura de zero absoluto, é o potencial químico do metal [105, 106].

Quando estas moléculas são colocadas em contacto com eléctrodos metálicos, há transferência de electrões do metal para a molécula de ADN ou desta para o metal, até que o potencial químico de ambos se torne igual (ver figura 3.50).

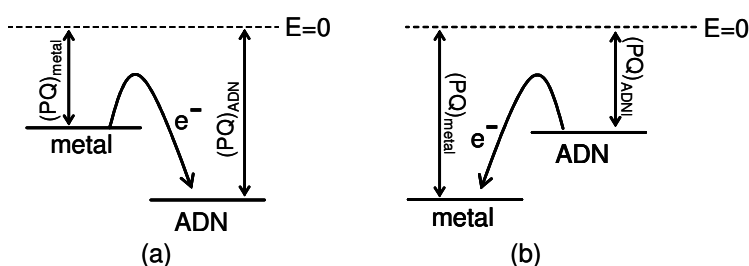


Figura 3.50: Esquema de transferência de electrões entre o eléctrodo metálico e a molécula de ADN.

Usando os valores de I_1 e de A_1 calculados para as moléculas de poli(A)-poli(T) e poli(C)-poli(G) nas conformações A, B e Z (tabela 3.12) e a equação 2.52, obtivemos os valores para o potencial químico (PQ) destas moléculas, mostrados na tabela 3.13.

Energias (eV)		
molécula	forma	PQ
poli(A)-poli(T)	A	6.0
	B	1.2
	Z	6.2
poli(C)-poli(G)	A	9.4
	B	7.3
	Z	6.4

Tabela 3.13: Potencial químico (PQ) para as moléculas de ADN com hélice dupla, em estudo.

Se o contacto entre o eléctrodo metálico e o semiconductor for não óhmico e o trabalho de extracção do metal (Θ_m) for menor que o trabalho de extracção do semiconductor (Θ_s), então este é do tipo *p*; se for maior, então o semiconductor é do tipo *n* [12] (ver figura 3.51).

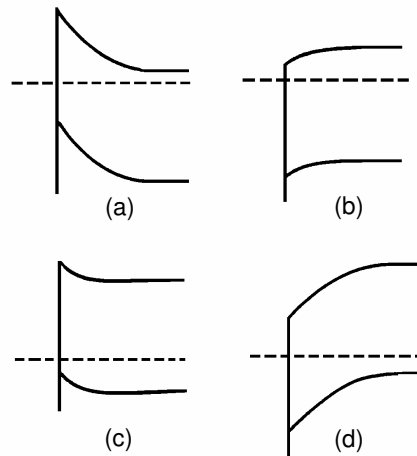


Figura 3.51: Barreiras entre metais e semicondutores dos tipo n e p com trabalhos de extração diferentes. Semicondutor do tipo n : (a) $\Theta_m > \Theta_s$ (não óhmico) e (b) $\Theta_m < \Theta_s$ (óhmico); Semicondutor do tipo p : (c) $\Theta_m > \Theta_s$ (óhmico) e (d) $\Theta_m < \Theta_s$ (não óhmico). Esquema retirado da referência [12].

Comparando os potenciais químicos por nós calculados para as moléculas de ADN, com os trabalhos de extração dos eléctrodos usados por Yoo e seus colaboradores [81] ($\Theta_{Au} = 5.1$ eV e $\Theta_{Ti} = 4.33$ eV [107]), podemos concluir que o trabalho de extração dos eléctrodos é maior do que o potencial químico da molécula de poli(A)-poli(T) apenas quando esta se encontra na forma B e menor nos restantes casos. Como em solução, as moléculas de ADN assumem geralmente a forma B, os nossos resultados de potencial químico parecem explicar os comportamentos experimentais de semicondutores do tipo n e p das moléculas de poli(A)-poli(T) e poli(C)-poli(G), respectivamente.

Fizemos também o estudo das energias de ionização e afinidades electrónicas, de 1ª e 2ª ordem, para as várias moléculas de ADN com hélice simples nas conformações A, B e Z, bem como do seu potencial químico (ver tabela 3.14).

À semelhança do que foi obtido para as moléculas com hélice dupla, também nas moléculas com hélice simples a injeção de carga, quer positiva quer negativa é um processo exoenergético. Porém o comportamento das moléculas poli(A) e poli(T) (ou poli(C) e poli(G)) não reproduzem o comportamento da respectiva molécula com hélice dupla, em termos da conformação que correspondente à maior ou menor facilidade com que se injectam ou removem um ou dois electrões nessas moléculas. Verifica-se também que, para a mesma conformação, a energia libertada na injeção ou remoção de um ou dois electrões nas cadeias com hélice dupla é diferente da soma das energias libertadas pelas moléculas com hélice simples que as constituem.

		Energias (eV)				
molécula	forma	I_1	A_1	I_2	A_2	PQ
poli(A)	A	-38.4	54.5	-28.5	66.6	8.1
	B	-27.1	42.4	-17.7	51.5	7.7
	Z	-63.5	69.8	-52.7	72.2	3.1
poli(T)	A	-43.0	59.6	-29.4	62.4	8.3
	B	-33.4	49.2	-23.0	52.6	7.9
	Z	-35.8	48.5	-27.7	52.0	6.4
poli(C)	A	-39.8	55.0	-33.3	63.2	7.6
	B	-30.2	42.5	-24.6	52.7	6.1
	Z	-23.1	34.1	-14.8	39.1	5.5
poli(G)	A	-41.6	57.0	-25.6	62.7	7.7
	B	-26.5	40.6	-22.8	50.2	7.1
	Z	-30.7	44.4	-22.1	49.4	6.8

Tabela 3.14: Energias de ionização e afinidades electrónicas de 1^a e 2^a ordem e potencial químico para as moléculas de ADN de hélice simples, em estudo.

Como, para as formas A e B, os valores absolutos obtidos para as energias de ionização e afinidades electrónicas das moléculas de ADN com hélice dupla são maiores do que os das moléculas com hélice simples que as constituem, isso sugere que as de hélice dupla sejam mais condutoras. No entanto, as diferenças obtidas, para as suas energias de ionização, afinidades electrónicas e potenciais químicos, não são suficientes para explicar as grandes diferenças de condutibilidade eléctrica observadas experimentalmente para as moléculas de ADN com hélice simples e dupla [108].

Não é possível comparar os valores absolutos das energias de ionização e afinidades electrónicas apresentados nas tabelas 3.12 e 3.14 com os valores experimentais, pois as experiências quantitativas realizadas apenas estão relacionadas com as propriedades electrónicas das bases do ADN [109–112]. Também não é possível comparar os valores obtidos com outros valores teóricos, pois os resultados teóricos publicados na literatura apenas dizem respeito às bases do ADN ou à sequência de um pequeno número de bases (dois ou três) sem a inclusão do esqueleto da molécula [113–115].

3.4.5 Efeito do campo eléctrico aplicado na carga injectada

Para a mesma carga injectada nas moléculas de ADN em estudo, o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado, na direcção paralela ao eixo molecular,

faz com que uma das extremidades da molécula se torne mais positiva e a outra mais negativa. Como exemplo, é mostrado na figura 3.52 o efeito da intensidade do campo eléctrico na carga negativa injectada numa molécula de poli(C)-poli(G), na forma B. Este mesmo efeito também se verifica nas outras moléculas em estudo,

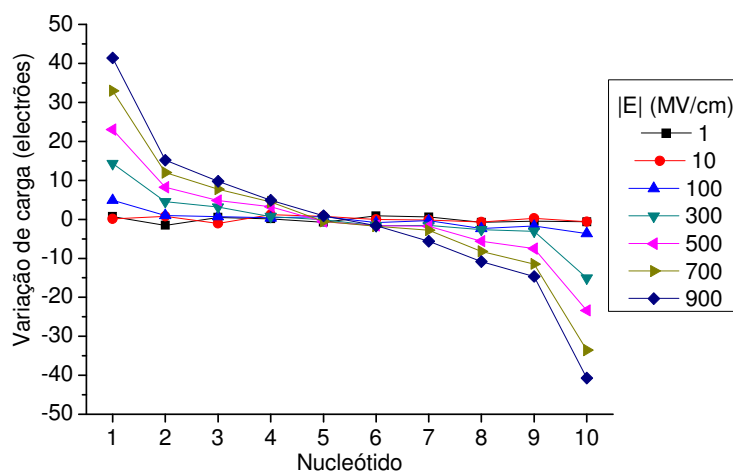


Figura 3.52: Efeito da intensidade do campo eléctrico aplicado na carga negativa injectada na molécula de poli(C)-poli(G), na forma B. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C.

com excepção das moléculas poli(C) e poli(G) na forma Z, quando a intensidade do campo aplicado não for superior a 100 MV/cm (ver figura 3.53).

Para a mesma conformação, a transferência electrónica intramolecular é maior no caso das moléculas com hélice dupla, o que sugere que estas tenham maior mobilidade de carga do que as moléculas com hélice simples. Estes resultados estão de acordo com as observações experimentais realizadas por Cohen e seus colaboradores [108].

A localização das extremidades positiva e negativa só depende do sentido do campo eléctrico aplicado e não do número e sinal da carga injectada (ver figura 3.54).

Para se tentar identificar o papel desempenhado por cada um dos grupos que constituem os nucleótidos na transferência de carga intramolecular, vamos analisar separadamente o efeito do campo eléctrico aplicado na distribuição de carga injectada pelos grupos fosfato, açúcar e base de cada hélice.

Nas moléculas de ADN com hélice simples, a transferência electrónica intramolecular ocorre essencialmente através dos grupos fosfato e base, uma vez que era nestes grupos que a carga injectada estava preferencialmente localizada, na ausência de campo eléctrico (ver figura 3.55, onde se apresenta como exemplo a

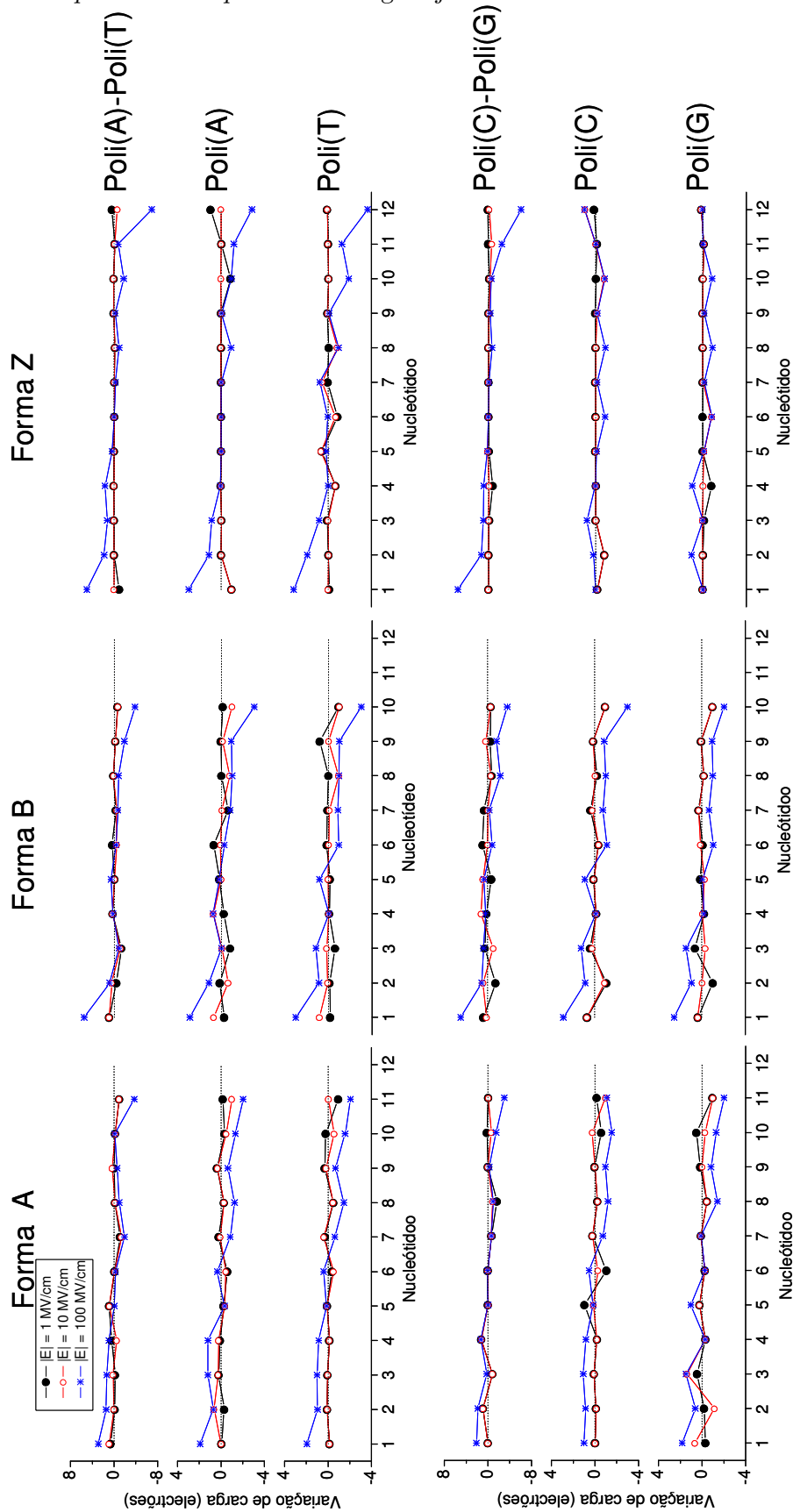


Figura 3.53: Efeito da intensidade do campo eléctrico aplicado na carga negativa injectada nas diferentes moléculas em estudo. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

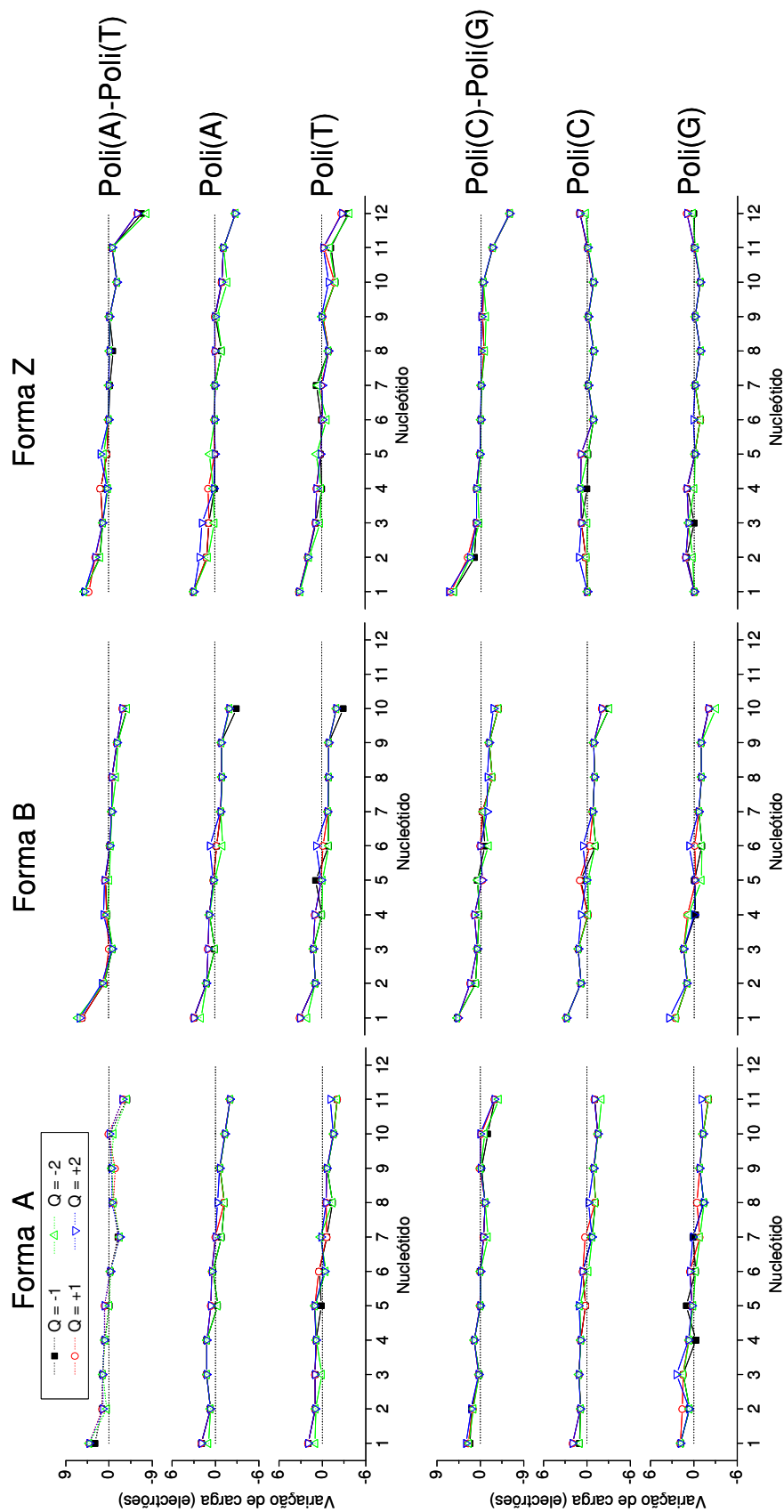


Figura 3.54: Efeito do campo eléctrico aplicado, cuja intensidade é 100 MV/cm, nas várias cargas injectadas. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C.

distribuição do electrão injectado nos grupos que constituem os nucleótidos com e sem campo eléctrico aplicado).

Nas moléculas com hélice dupla, uma parte significativa da transferência electrónica intramolecular ocorre através dos grupos fosfatos, de ambas as hélices. Estes resultados estão de acordo com as previsões teóricas realizadas por Maciá e Roche [116] sobre o papel fundamental dos grupos fosfato na eficiência da transferência de carga intramolecular do poli(A)-poli(T) e poli(C)-poli(G). Nas moléculas de poli(A)-poli(T) também há transferência electrónica significativa através dos açúcares, especialmente na hélice da timina das conformações A e Z. No caso da molécula poli(C)-poli(G), todos os grupos da hélice da guanina contribuem para a transferência de carga, sendo esta maior quando a conformação é B (ver figura 3.56, onde é mostrado a distribuição de uma carga negativa injectada pelos grupos que constituem os nucleótidos de cada uma das hélices). Cálculos *ab initio*, usando a Teoria dos Funcionais da Densidade (DFT), também sugerem que os grupos açúcar e fosfato, para além dos pares de bases citosina-guanina, desempenham um papel importante nas propriedades electrónicas do ADN [117].

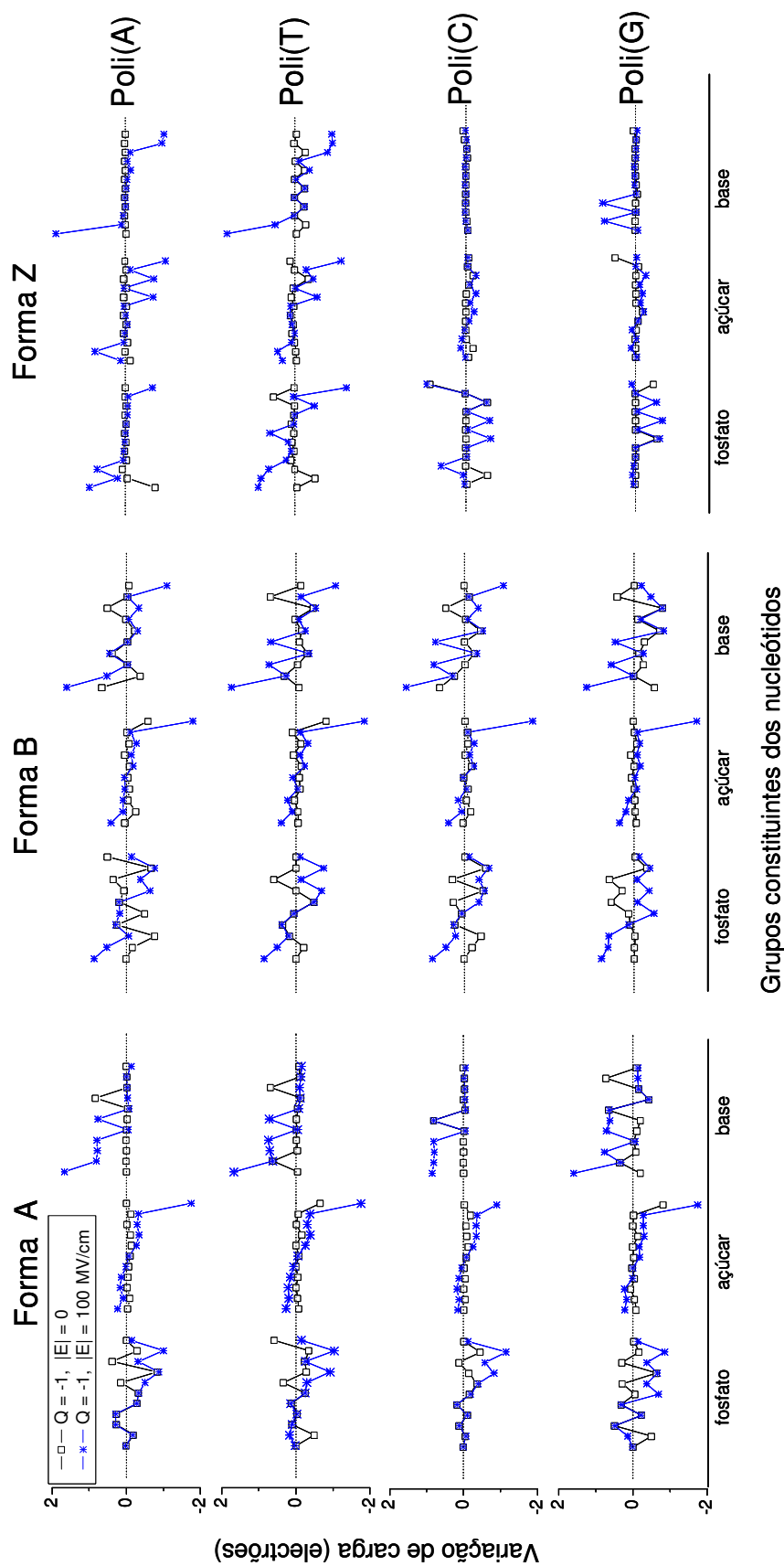


Figura 3.55: Efeito do campo eléctrico aplicado na carga negativa injectada ($Q = -1$), nos diferentes grupos constituintes dos nucleótidos das hélices de ADN de hélice simples, em estudo. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

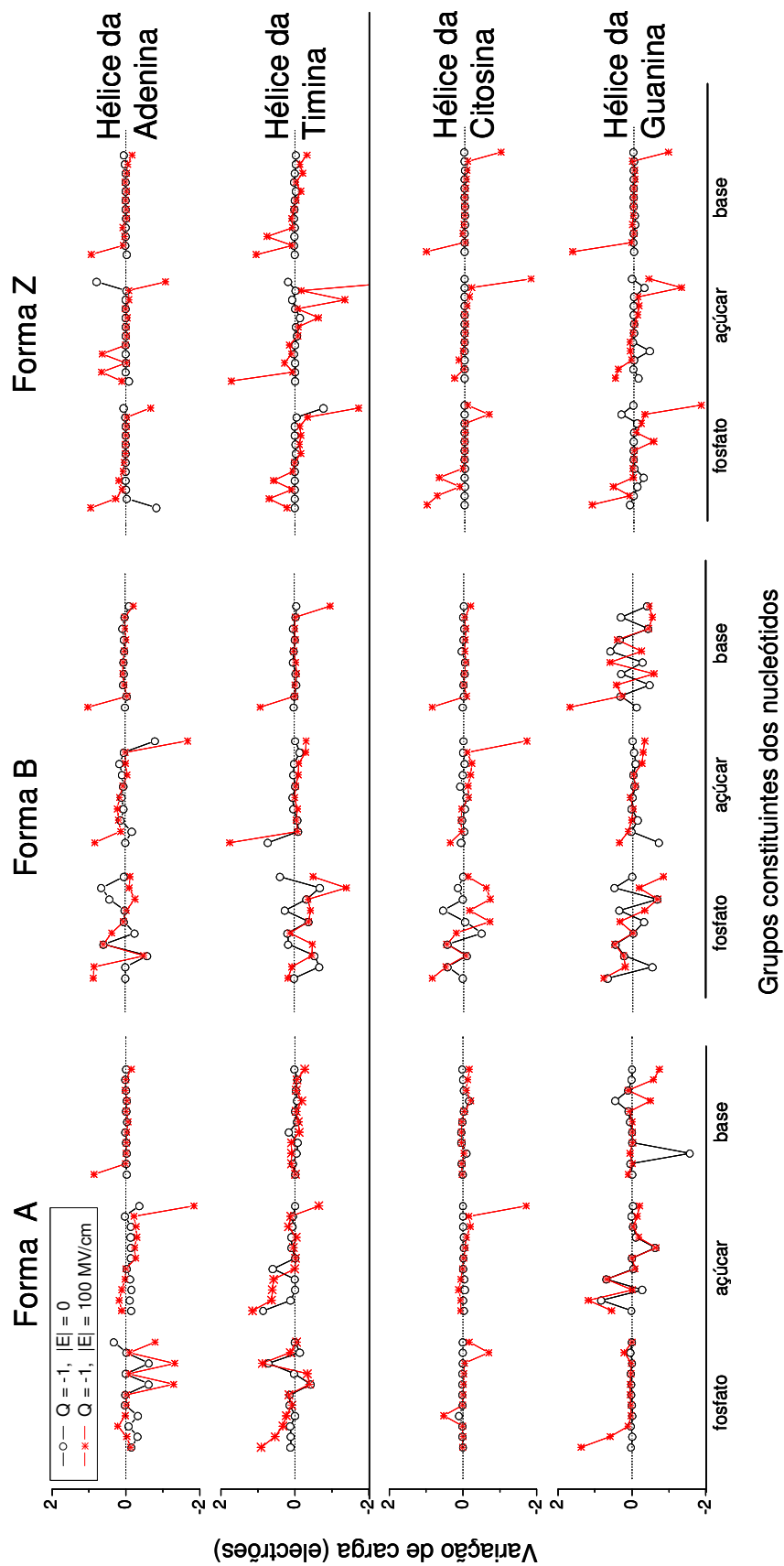


Figura 3.56: Efeito do campo eléctrico aplicado na carga negativa injectada ($Q = -1$), nos diferentes grupos constituintes dos nucleótidos das hélices constituintes das moléculas de ADN de hélice dupla, em estudo. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$.

3.5 Conclusões

A substituição de um átomo de hidrogénio, de cada monómero de um segmento conjugado da cadeia de PPV, por grupos ciano ou metoxi leva a uma variação assimétrica da energia de ionização e da afinidade electrónica, mas não parece afectar a posição dos defeitos estruturais induzidos pela carga injectada (electrões ou lacunas) no esqueleto da cadeia, na ausência de um campo eléctrico. A carga injectada fica distribuída pelos átomos de carbono e hidrogénio do esqueleto da cadeia na mesma posição onde ocorrem os defeitos estruturais. O mesmo acontece com a carga armazenada nos átomos dos grupos ciano e nos átomos de oxigénio dos grupos metoxi. No entanto, a carga distribuída pelos átomos de carbono e hidrogénio dos grupos metoxi fica localizada entre as posições desses defeitos. Defeitos do tipo polarão, semelhantes aos obtidos para os derivados do PPV, foram também obtidos quando são injectados um ou dois electrões (ou lacunas) em cadeias de PPV, com 16 monómeros, constituída por dois segmentos conjugados planos e perpendiculares entre si de diferentes comprimentos.

Quando um campo eléctrico com uma intensidade superior a um determinado valor é aplicado, a carga injectada move-se ao longo da cadeia. Os valores dessa intensidade e da mobilidade de carga intramolecular dependem do número de cargas injectadas, do sinal da carga, do tipo de substituinte e da sua posição de substituição, bem como do comprimento dos segmentos conjugados. Os nossos resultados também sugerem que o campo eléctrico necessário para que os electrões atravessem a torção, entre segmentos conjugados adjacentes, é menor do que o campo eléctrico correspondente às lacunas no caso de haver apenas uma carga injectada (electrão ou lacuna) na cadeia de PPV. Este efeito é mais pronunciado para o caso de cadeias com segmentos de comprimento idêntico. Campos eléctricos aplicados de maior intensidade são necessários para os electrões ou as lacunas atravessarem a torção, no caso de haver duas cargas do mesmo sinal presentes na mesma cadeia. Neste caso, as lacunas podem atravessar a torção entre segmentos com campos eléctricos aplicados menores do que o necessário para os electrões, quando o comprimento dos segmentos é semelhante, caso contrário são necessários campos idênticos.

Os resultados acima mencionados devem ter influência quer na injeção quer no transporte de carga bipolar em LEDs fabricados com o PPV e seus derivados. Estes cálculos de dinâmica molecular quântica são úteis para a compreensão da natureza dos portadores de carga em dispositivos electrónicos e optoelectrónicos poliméricos, bem como para fornecer informações que podem ser usadas numa

modelação à escala mesoscópica destes dispositivos, que é actualmente impossível de obter experimentalmente através de medições directas.

Neste capítulo estudámos, também, os processos complexos envolvidos na transferência electrónica em dispositivos do tipo metal–molécula conjugada–metal. Mostrámos que uma das diferenças entre a transferência electrónica através de moléculas simétrica e assimétrica é a quantidade de carga transferida entre os eléctrodos que é maior para o caso da molécula simétrica. A pequena variação na quantidade de carga transferida entre os eléctrodos através da molécula assimétrica, quando o sentido do campo eléctrico aplicado é invertido, não pode ser por si só a única explicação para a acentuada assimetria obtida experimentalmente nos gráficos corrente *versus* tensão.

A transferência electrónica através de moléculas conjugadas dá origem a vibrações atómicas ao longo do eixo molecular. Devido ao forte acoplamento entre os movimentos dos electrões e dos átomos em sistemas moleculares conjugados, essas vibrações atómicas induzem variações na carga dos átomos dessas moléculas e dos átomos dos eléctrodos a elas ligados ao longo do tempo. Quando a distância entre a molécula conjugada e os átomos metálicos dos dois eléctrodos a ela ligados é idêntica, o valor médio da carga transferida entre esses átomos nos dois sentidos é semelhante para a molécula simétrica e substancialmente diferente para a molécula assimétrica devido à sua distorção molecular. Contudo se a distância entre a molécula simétrica e os dois eléctrodos for diferente, a quantidade média de carga transferida entre os eléctrodos é agora diferente, quando se inverte o sentido do campo eléctrico aplicado, devido a um movimento molecular do tipo oscilatório entre os átomos metálicos.

A presença destes efeitos deve alterar o transporte de carga através de moléculas conjugadas. Portanto é necessário obter-se uma solução autoconistente para as evoluções temporais dos movimentos dos electrões e dos átomos no cálculo da corrente eléctrica em dispositivos electrónicos (por exemplo, díodos e transistores) que utilizem uma única molécula conjugada.

Por último, estudámos os processos envolvidos na injeção de electrões e lacunas em moléculas de ADN, com diferentes sequências de bases e conformações, constituídas por hélices simples e duplas, e o efeito de um campo eléctrico aplicado, na direcção paralela ao eixo molecular, na distribuição da carga injectada. Os nossos resultados mostram que a injeção de carga, positiva ou negativa, nas moléculas de ADN é um processo exoenergético e a estabilidade dos iões formados é tanto maior quanto mais negativa for a sua carga, independentemente do

número de hélices que constituem a molécula, da sua conformação e da sequência de bases. Independentemente do sinal, do valor absoluto da carga injectada e do tipo de molécula em estudo, esta fica distribuída pelos vários nucleótidos, sendo a sua variação mais notória para as conformações A e B.

A análise dos valores obtidos para a energia de ionização e afinidade electrónica de 1^a ordem permitiu-nos concluir que o poli(A)-poli(T), na forma A, e o poli(C)-poli(G), na forma B, têm um comportamento semelhante quanto à facilidade com que neles se injecta um electrão ou lacuna. As moléculas de poli(A)-poli(T) e poli(C)-poli(G) podem, ainda, comportarem-se como semicondutores dos tipos *n* e *p* (observado experimentalmente), quando se encontram em contacto com eléctrodos de ouro e titânio, apenas se ambas tiverem a conformação B.

Os nossos resultados demonstraram que a aplicação de um campo eléctrico suficientemente intenso, leva à ocorrência de uma transferência electrónica intramolecular, provocando o aparecimento de cargas de sinal contrário nas extremidades das moléculas. A localização destas cargas depende apenas do sentido do campo aplicado e não do número e sinal da carga injectada, nem do número de hélices da molécula de ADN, nem da sua conformação e sequência de bases. Estes resultados sugerem que o mecanismo de transferência de carga intramolecular é idêntico para todas as moléculas de ADN.

A ocorrência de maior quantidade de carga transferida nas moléculas com hélice dupla, para a mesma conformação e intensidades do campo eléctrico aplicado, sugere que estas tenham uma maior condutibilidade eléctrica do que as moléculas com hélice simples. Para além das bases, também os grupos fosfato parecem desempenhar um papel importante na transferência electrónica intramolecular nas moléculas de ADN com hélice dupla e simples. No caso dos açúcares, estes também parecem intervir na transferência electrónica intramolecular, mas só nas moléculas com hélice dupla.

Capítulo 4

Processos electrónicos em díodos poliméricos semicondutores

”é em vão que se faz com mais o que pode ser feito com menos”

Guilherme de Occam, Filósofo do séc. XIV.

Em 1990, Burroughes e seus colaboradores [118] foram os primeiros a demonstrar a possibilidade de se utilizar filmes finos de PPV para fabricar díodos poliméricos emissores de luz (PLEDs) verde-amarela. Desde então, o funcionamento de LEDs de PPV sofreu uma forte evolução [119,120]. Até agora a maioria da investigação tem sido dirigida no sentido da obtenção de derivados do PPV por substituição química e de copolímeros de PPV para produzir outros PLEDs de diferentes cores [121]. Paralelamente a estes desenvolvimentos experimentais, foram realizadas investigações a diferentes escalas de comprimento, quer a nível experimental quer teórico, com vista a identificar os factores que influenciam a eficiência destes dispositivos. Para que os PLEDs possam ser comercializados em larga escala e servir de alternativa aos LEDs inorgânicos é necessário aumentar a sua eficiência de forma a torná-los mais competitivos.

Embora a optimização dos PLEDs seja feita experimentalmente sem se ter em conta os arranjos espaciais das cadeias conjugadas do polímero, tornou-se evidente que os detalhes da morfologia dos filmes poliméricos condicionam fortemente a mobilidade dos portadores de carga [122], e por isso devem afectar a eficiência deste dispositivos. Consequentemente, qualquer tentativa de optimização de dis-

positivos deste tipo necessita de ter em conta simultaneamente as propriedades moleculares do polímero e os detalhes da morfologia do filme polimérico. No entanto, poucos trabalhos teóricos tentam abordar o problema desta forma. Apesar de haver muitos artigos publicados sobre modelos macroscópicos e microscópicos de dispositivos electroluminescentes orgânicos, que foram revistos recentemente por Walker e seus colaboradores [123], poucos se referem a modelos microscópicos em que a morfologia do filme polimérico é incluída explicitamente [70,71,124–127], e a maioria destes [70,125–127] não inclui parâmetros relacionados com as propriedades moleculares do material.

Para compreendermos como é possível aumentar a eficiência de díodos emissores de luz poliméricos (PLEDs), usámos o modelo mesoscópico, descrito na secção 2.2 que tem em consideração as propriedades moleculares e morfologia do polímero, para investigar a influência da alteração da estrutura molecular e dos arranjos espaciais dos segmentos conjugados no funcionamento desses dispositivos. O modelo é aplicado a dispositivos cuja camada polimérica activa é constituída por PPV e derivados de PPV (2-CN-PPV, 7-CN-PPV, 8-CN-PPV e DMeO-PPV), com os segmentos conjugados orientados paralelamente, perpendicularmente e aleatoriamente em relação à superfície dos eléctrodos. Os resultados deste modelo irão fornecer informações sobre a eficiência de corrente, a distribuição de carga (electrões e lacunas), a variação do campo eléctrico interno e, conseqüentemente, sobre a distribuição das recombinações de carga de sinal oposto no interior da camada polimérica. Estas últimas têm implicações para a eficiência dos PLEDs, pois apenas as recombinações que ocorrem longe dos eléctrodos podem contribuir para a luz emitida por estes dispositivos [128].

As três morfologias utilizadas neste trabalho correspondem a três dos arranjos moleculares que podem ser obtidos experimentalmente à escala microscópica em filmes finos poliméricos. A auto-organização das cadeias poliméricas em filmes processados a partir de soluções resulta em micro-estruturas complexas, nas quais domínios com cadeias ordenadas estão incorporados numa matriz de cadeias desordenadas [129]. Dependendo das condições de processamento, e do tipo de solvente usado, os segmentos conjugados dentro dos domínios ordenados podem adoptar duas orientações diferentes (paralela e perpendicular ao substrato [74,130]), que devem afectar o desempenho do dispositivo. Assim, os segmentos conjugados das cadeias poliméricas podem adquirir uma orientação preferencialmente paralela à superfície dos eléctrodos se forem preparados por *spin-coating* [131], podem adquirir uma orientação preferencialmente perpendicular à superfície dos eléctrodos

se forem preparados por *inkjet* [74], ou podem adquirir uma orientação aleatória se forem preparados por *annealing* [132].

Consequentemente, é muito importante compreender o efeito que estes três tipos de arranjos moleculares têm no desempenho dos LEDs poliméricos, de forma a que um controle morfológico das cadeias poliméricas no filme produza o desempenho desejado para estes dispositivos. Visto que é difícil experimentalmente isolar os efeitos de cada região do filme com arranjos moleculares diferentes, são necessários estudos teóricos para compreender como é que alinhamentos moleculares diferentes relativamente aos eléctrodos influenciam a eficiência de recombinação e a sua distribuição no interior dos PLEDs. Neste capítulo, vamos analisar o efeito da orientação dos segmentos conjugados das cadeias poliméricas (paralelo, perpendicular e aleatória), relativamente aos eléctrodos, na corrente, na carga retida e na recombinação no interior da camada polimérica. O efeito adicional do campo eléctrico interno nos perfis de recombinação é também considerado.

Os nossos resultados apenas têm em conta dois factores no funcionamento dos PLEDs: os efeitos das propriedades moleculares e os efeitos da orientação dos segmentos conjugados, relativamente à superfície dos eléctrodos.

4.1 Parâmetros do modelo mesoscópico e condições de simulação

Nos filmes finos de polímeros conjugados usados nos PLEDs, cada macromolécula do polímero é constituída por um grande número de segmentos conjugados cujo comprimento é geralmente menor do que 10 monómeros [71, 74, 133]. Cada segmento conjugado de uma macromolécula do polímero está ligado a outros segmentos conjugados por torções ou dobras, comportando-se como uma cadeia linear isolada [74]. Assim, estes filmes poliméricos existentes entre dois eléctrodos planos podem ser representados por uma rede tridimensional de cadeias rectilíneas conjugadas com comprimento variável e inferior a 10 monómeros. Como não encontramos na literatura valores experimentais sobre a distribuição dos comprimentos dos segmentos conjugados em filmes de PPV e seus derivados, considerámos em todos os modelos descritos, neste capítulo, que as cadeias lineares tinham uma distribuição Gaussiana de comprimentos com um valor médio de 5 monómeros.

Estas cadeias foram distribuídas na região entre dois eléctrodos planos, distanciados de 100 nm, de acordo com a morfologia desejada. Foram considerados

modelos com três morfologias diferentes. Num deles todas as cadeias têm o seu eixo molecular paralelo à superfície dos eléctrodos, mas com uma orientação aleatória uns em relação aos outros. Noutra as cadeias estão alinhadas perpendicularmente à superfície dos eléctrodos, e no terceiro cada uma das cadeias aponta numa direcção diferente (desordem de orientação). Para a construção das redes poliméricas descritas acima é necessário obter informação sobre o comprimento dos monómeros e a distância mínima entre cadeias na configuração co-planar, o que não é fácil de conseguir experimentalmente e que por isso não existe na literatura. Para obter estas informações realizámos cálculos atomísticos usando o método de dinâmica molecular quântica descrito na secção 2.1 e incorporado no código CHEMOS [12, 13, 91]. Na figura 4.1 mostramos a distância mínima entre duas cadeias co-planares obtida por este método, para o caso do 8-CN-PPV. Na tabela 4.1 estão sumariados os resultados obtidos por cálculos atomísticos e usados como parâmetros de entrada no modelo mesoscópico de transporte de carga bipolar em PLEDs. Em todas as morfologias consideradas neste trabalho os planos moleculares têm uma orientação aleatória e a distância entre duas cadeias toma qualquer valor, desde que seja superior à distância mínima entre cadeias na configuração co-planar, respeitando uma distribuição aleatória uniforme.

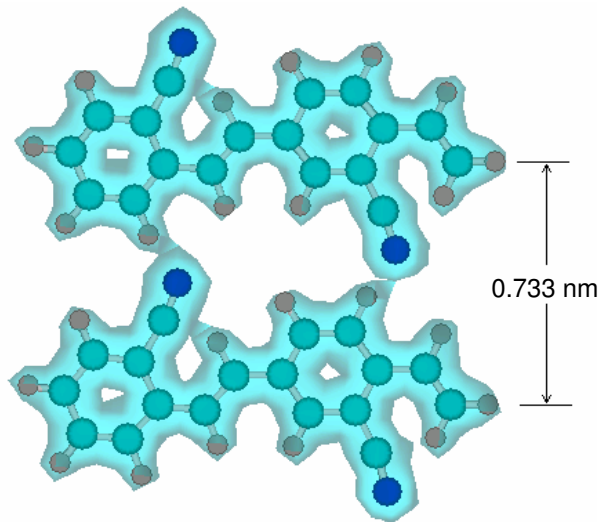


Figura 4.1: Esquema da estrutura molecular otimizada de duas cadeias co-planares de 8-CN-PPV, mostrando a distância de equilíbrio entre elas e a superfície da densidade de carga.

Neste trabalho, todas as redes poliméricas têm $11300 \pm 1\%$ cadeias lineares numa célula cujo volume é 40000 nm^3 . O filme polimérico foi obtido repetindo esta célula nas direcções paralelas aos eléctrodos. Optámos por manter constante o número de cadeias lineares, em vez da densidade do filme polimérico, uma vez

Propriedades	PPV [71]	2-CN-PPV	7-CN-PPV	8-CN-PPV	DMeO-PPV (cadeia rectilínea)
Massa do monómero ($\times 10^{-25}$ kg)	1.69	2.11	2.11	2.11	2.69
Comprimento do monómero (nm)	0.663	0.639	0.639	0.639	0.657
Distância mínima entre 2 cadeias (nm)	0.65	0.733	0.642	0.655	0.761

Tabela 4.1: Algumas propriedades das diferentes moléculas poliméricas em estudo que foram incorporadas no modelo mesoscópico.

que se verificou que a influência desta no transporte de carga em LEDs poliméricos não era significativa [134].

Depois de construirmos as redes poliméricas, simulámos a injeção de electrões e lacunas na camada polimérica a partir dos respectivos eléctrodos. A injeção de um igual número de electrões e lacunas é fundamental para uma elevada eficiência do dispositivo. Assim, foi considerada uma taxa de injeção constante de um par electrão-lacuna por iteração. A distribuição das cadeias no filme polimérico dá origem a uma distribuição espacial de estados electrónicos com diferentes energias no interior do mesmo, e o transporte de carga bipolar intermolecular pode ser simulado considerando o salto dos portadores de carga entre os estados electrónicos de cadeias vizinhas. Devido à repulsão electrostática, considerámos que a probabilidade de duas cargas do mesmo sinal saltarem para a mesma cadeia, na mesma iteração, é praticamente nula e que, por esse motivo, não haverá mais do que um electrão ou lacuna em cada cadeia da rede polimérica. Consequentemente, as lacunas são transportadas entre as orbitais moleculares ocupadas de mais alta energia (HOMO), enquanto que os electrões são transportados entre as orbitais moleculares desocupadas de mais baixa energia (LUMO). A maior ou menor facilidade de ocorrer um salto de um electrão ou de uma lacuna entre dois estados electrónicos correspondentes a duas cadeias vizinhas, está relacionado com a altura da barreira de energia que separa esses dois estados, e que depende, entre outros factores, das energias de ionização e das afinidades electrónicas associadas às duas cadeias.

Para simular o transporte de carga bipolar nos PLEDs, com a camada activa constituída por PPV e os seus derivados CN-PPV e DMeO-PPV (obtidas pela substituição de átomos de hidrogénio do PPV por grupos ciano e metoxi), cujas estruturas químicas são mostradas na figura 3.1 (capítulo 3), foi necessário calcular a energia de ionização e a afinidade electrónica das suas moléculas poliméricas em função do número de monómeros. Os resultados completos desses cálculos foram apresentados na secção 3.1 e na figura 4.2 apenas são mostrados os valores utilizados como parâmetros neste modelo mesoscópico. Foi também necessário de-

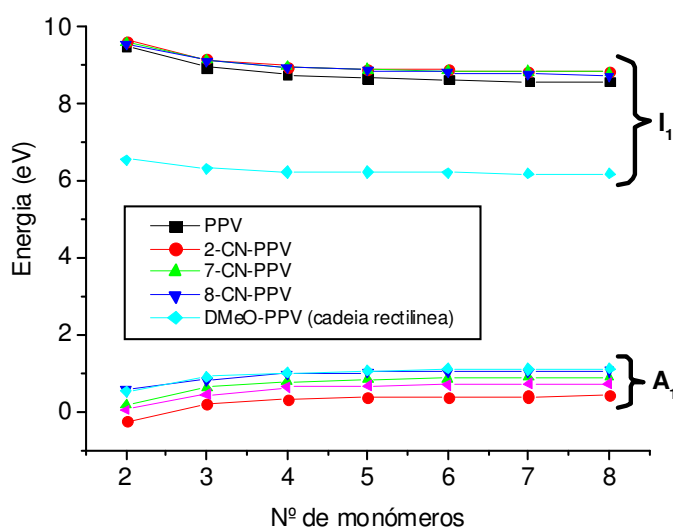


Figura 4.2: Energia de ionização (I_1) e afinidade electrónica (A_1) de 1ª ordem em função do número de monómeros das cadeias poliméricas para o PPV [71], 2-CN-PPV, 7-CN-PPV, 8-CN-PPV e DMeO-PPV (cadeia rectilínea).

terminar a posição na cadeia onde ficará localizada a carga injectada, antes de ela poder saltar para uma cadeia vizinha. Tendo em conta os resultados obtidos nos cálculos atomísticos descritos no capítulo 3, quer para o PPV, quer para o ciano-PPV ou para o dimetoxi-PPV, a injeção de uma carga (electrão ou lacuna) numa cadeia resulta no aparecimento de um defeito estrutural envolvendo a carga. Esta fica localizada no centro da cadeia, se a intensidade do campo eléctrico aplicado ao longo do eixo molecular for menor do que a intensidade necessária para que haja mobilidade de carga intramolecular; caso contrário, a carga injectada move-se na direcção da extremidade do segmento conjugado que é favorecida pelo campo eléctrico. Assim, as três posições possíveis de localização da carga injectada numa cadeia polimérica, no modelo mesoscópico, são o centro da cadeia e as suas duas extremidades. Os valores do limiar do campo eléctrico para a ocorrência de mobilidade intramolecular de electrões e lacunas apresentados na secção 3.1 (tabela 3.8

Polímero	Campo eléctrico (MVcm ⁻¹)	
	Q = -1	Q = +1
PPV	1.532	1.951
2-CN-PPV	2.690	2.067
7-CN-PPV	2.421	2.249
8-CN-PPV	2.393	2.218
DMeO-PPV (cadeia rectilínea)	3.322	5.663

Tabela 4.2: Valor mínimo da intensidade do campo eléctrico necessário na direcção paralela ao eixo da cadeia polimérica para a ocorrência de mobilidade intramolecular devido à injeção de um electrão ($Q = -1$) ou de uma lacuna ($Q = +1$).

e figura 3.24), e que são usados como parâmetros no modelo mesoscópico, estão sumariados na tabela 4.2.

A sequência dos processos que conduzem à emissão de luz nos PLEDs é a injeção de carga bipolar nas cadeias poliméricas ligadas aos eléctrodos, escolhidas aleatoriamente; o seu transporte através da rede polimérica, resultante da mobilidade intramolecular e intermolecular e finalmente a sua recombinação. É considerado neste modelo que existe um contacto perfeitamente óhmico entre os eléctrodos e as cadeias a eles ligados.

Quando múltiplos pares electrão-lacuna são injectados na rede polimérica, a uma taxa constante, algumas das cargas injectadas atravessam a camada polimérica, até ao eléctrodo oposto ao da injeção, contribuindo dessa forma para a corrente eléctrica; outras ficam armazenadas no interior do filme, contribuindo para o campo eléctrico interno, enquanto que as restantes se recombinam. Apenas as recombinações radiativas longe dos eléctrodos contribuem para a emissão de luz pelos PLEDs [128]. Consequentemente, a competição entre a corrente, o armazenamento de carga, e a recombinação deve afectar a eficiência total do dispositivo.

4.2 Eficiência de corrente

Vamos analisar, em primeiro lugar, o efeito do campo eléctrico externo na eficiência de corrente (que é medida pela fracção entre a carga injectada e a carga que chega ao eléctrodo oposto), já que os nossos resultados podem ser facilmente comparados com os obtidos experimentalmente para díodos emissores de luz fabri-

cados com o PPV [120]. Para todos os díodos poliméricos em estudo, foi aplicado um campo eléctrico externo cuja intensidade varia entre os valores inferiores e valores superiores aos limiares do campo eléctrico necessário para ocorrer mobilidade intramolecular de electrões e lacunas nesses materiais poliméricos. Os resultados obtidos durante 2500 iterações estão representados na figura 4.3. Ao fim deste número de iterações, o sistema está num estado estacionário [135]. Estes resultados mostram diversas características gerais que são independentes da estrutura química do polímero.

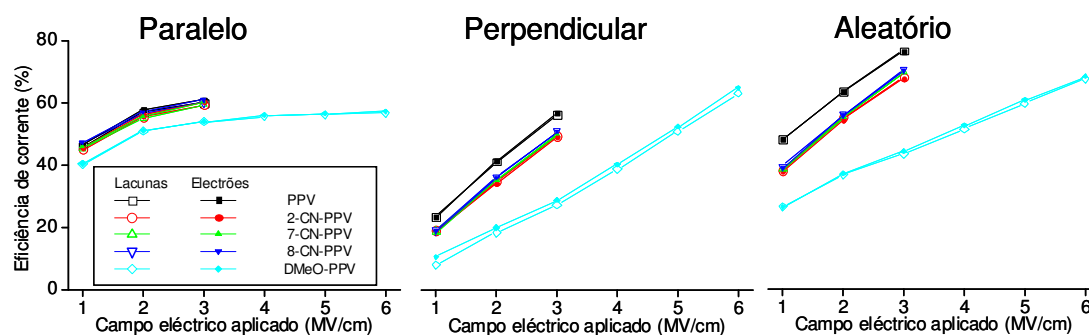


Figura 4.3: Eficiência de corrente para os electrões (marcas fechadas) e para as lacunas (marcas abertas) para o PPV, CN-PPV (com a substituição ciano nas posições 2, 7 e 8) e DMeO-PPV, em função do campo eléctrico aplicado, para diferentes alinhamentos do eixo das cadeias relativamente à superfície dos eléctrodos (paralelo, perpendicular e aleatório). Os valores apresentados correspondem à média dos valores obtidos em várias simulações desde o estado inicial até se atingir o estado estacionário (2500 iterações).

A eficiência de corrente aumenta quanto se aumenta a intensidade do campo eléctrico aplicado, qualquer que seja a morfologia do polímero considerada, uma vez que aumenta a mobilidade quer de electrões quer de lacunas. A razão para este comportamento deve-se não só ao aumento da mobilidade intramolecular, como foi mostrado no capítulo 3, mas principalmente ao aumento da mobilidade de carga intermolecular devido a uma diminuição da altura das barreiras de energia entre os estados electrónicos das cadeias no interior da rede polimérica. Estes resultados estão de acordo com as observações experimentais da variação da densidade de corrente com o campo eléctrico aplicado num PLED que usa o MEH-PPV [136] como material polimérico activo.

A eficiência de corrente é semelhante para electrões e lacunas, o que sugere que ambos os portadores de carga têm mobilidades comparáveis no PPV e seus derivados o que está de acordo com a conclusão extraída por Scott e seus colaboradores [137] a partir de experiências com díodos de MEH-PPV. No capítulo 3 mostrámos que não havia diferenças significativas na mobilidade intramolecular

dos electrões e lacunas nestes polímeros, para as intensidade do campo eléctrico consideradas nestes estudo, e os presentes resultados indicam que também a mobilidade intermolecular destes portadores de carga não apresenta grandes diferenças.

A eficiência de corrente para o alinhamento molecular paralelo à superfície dos eléctrodos exhibe um comportamento não-linear que é uma característica típica das curvas corrente *versus* tensão nos díodos de PPV produzidos pela técnica *spin-coating* [120] onde esse tipo de alinhamento predomina. Uma relação praticamente linear foi obtida quer para os alinhamentos moleculares perpendiculares à superfície dos eléctrodos quer para uma orientação aleatória. Além disso, quando o alinhamento molecular é paralelo à superfície dos eléctrodos, a eficiência de corrente parece atingir a saturação para intensidades do campo eléctrico aplicado elevadas, o que não parece acontecer com as outras duas morfologias. Um comportamento idêntico foi observado para filmes poliméricos constituídos por moléculas de $C_{4n+2}H_{2n+4}$ [138]. Quando a intensidade do campo eléctrico aplicado aumenta, a energia de activação para o salto entre cadeias diminui, pois a diferença de potencial no interior da rede polimérica faz diminuir a altura das barreiras de energia entre os estados electrónicos distribuídos no interior da mesma. Uma intensidade do campo eléctrico aplicado superior a um determinado valor permite o *hopping* de todas as cargas injectadas. Desta forma, a corrente não aumenta mais, não porque se atinja a saturação na injeção de carga, mas porque sendo a sua taxa de um par de electrão-lacuna por iteração, ocorre saturação puramente óhmica. Quando o campo eléctrico aplicado não é suficientemente intenso, podem ocorrer situações em que o campo eléctrico local não permite o salto de uma ou mais cargas para cadeias vizinhas. Além do mais, neste tipo de morfologias, o transporte de carga intramolecular na direcção paralela à superfície dos eléctrodos não depende da intensidade do campo eléctrico aplicado, mas apenas da distribuição das cargas injectadas no interior da camada polimérica. O transporte de carga intermolecular torna-se assim dependente da distribuição espacial de carga que, leva à alteração do campo eléctrico local, permitindo ou não o *hopping* das cargas entre cadeias. Por sua vez, a distribuição espacial de cargas é alterado quer pela injeção de carga quer pela alteração do campo eléctrico local. O balanço entre injeção de carga, rearranjo da carga dentro da amostra e alteração do campo eléctrico local dá origem ao comportamento da eficiência de corrente, que não sendo intuitivo encontra-se representado na figura 4.3.

No entanto, a estrutura química do polímero afecta o valor da eficiência de corrente. A introdução de grupos metoxi no PPV conduz a uma diminuição da

eficiência de corrente relativamente ao PPV, independentemente da morfologia considerada. A presença de grupos ciano no PPV afecta somente a eficiência de corrente nas morfologias que não têm um alinhamento molecular paralelo à superfície dos eléctrodos, sendo este efeito mais pronunciado para a orientação aleatória. Estes resultados demonstram a necessidade de se usar um modelo mesoscópico de transporte de carga bipolar em díodos poliméricos, que inclua explicitamente a morfologia do filme polimérico e as propriedades intramoleculares das suas moléculas, para se avaliar o efeito conjunto destas propriedades no funcionamento destes dispositivos, pois a competição entre o transporte de carga intramolecular e intermolecular leva ao aparecimento de resultados não intuitivos.

A partir de cálculos de transporte de carga em díodos com o mesmo tipo de material activo e portadores de carga de um único sinal, cujos resultados não são apresentados nesta tese, concluímos que a mobilidade dos electrões e das lacunas aumenta quando a sua concentração aumenta. Este resultado está de acordo com os obtidos experimentalmente [139] e os resultados numéricos obtidos por Pasveer e seus colaboradores [140].

4.3 Influência do armazenamento de carga

A percentagem dos electrões e das lacunas injectadas que ficam armazenados no interior da rede do polímero, no estado estacionário, é mostrada na figura 4.4. A

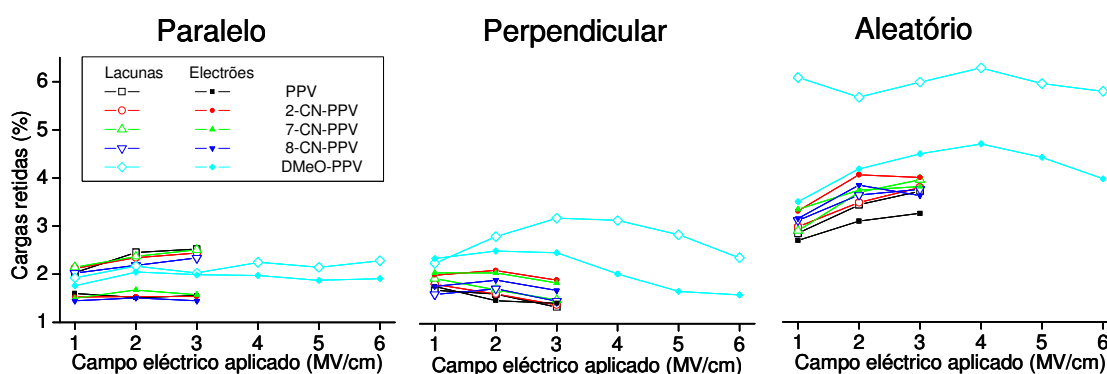


Figura 4.4: Proporção da carga injectada (electrões e lacunas) que é acumulada no interior do filme polimérico para diferentes camadas activas (PPV, CN-PPV – com a substituição ciano nas posições 2, 7 e 8 – e DMeO-PPV) em função do campo eléctrico aplicado, para diferentes alinhamentos do eixo das cadeias poliméricas relativamente à superfície dos eléctrodos (paralelo, perpendicular e aleatório). Os valores apresentados correspondem à média dos valores obtidos em várias simulações quando se atinge o estado estacionário (2500 iterações).

característica mais importante que nós encontramos é que menos de 7% da carga injectada fica armazenada no interior do PPV e seus derivados. A quantidade de carga acumulada não varia significativamente quer com a intensidade do campo eléctrico aplicado, quer com a estrutura química do polímero, mas depende da morfologia do filme polimérico. Estes resultados estão de acordo com os obtidos experimentalmente para o transporte de carga em filmes constituídos por derivados de PPV [137] sem impurezas ou defeitos. A diferente quantidade de electrões e de lacunas armazenadas no DMeO-PPV, quando as suas cadeias estão alinhadas perpendicularmente à superfície dos eléctrodos, é devido principalmente à grande diferença entre os valores do campo eléctrico necessário para a mobilidade de um electrão ou lacuna ao longo da cadeia.

O efeito da morfologia do polímero na distribuição dos electrões e das lacunas no seu interior, na direcção perpendicular à superfície dos eléctrodos, é ilustrado na figura 4.5 para o 8-CN-PPV. Distribuições de carga semelhantes são obtidas para o PPV, DMeO-PPV e CN-PPV com substituição ciano nas posições 2 e 7. Como seria de esperar para materiais essencialmente sem impurezas e defeitos,

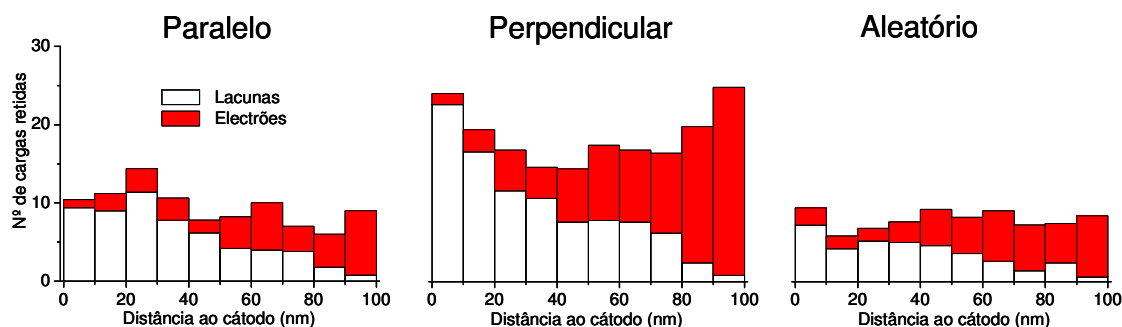


Figura 4.5: Número de cargas distribuídas (electrões e lacunas) no interior do filme polimérico de 8-CN-PPV no estado estacionário quando é aplicado um campo eléctrico cuja intensidade é 3 MV/cm, para diferentes alinhamentos das cadeias relativamente à superfície dos eléctrodos (paralelo, perpendicular e aleatório). Esta distribuição corresponde à média dos valores obtidos em várias simulações, ao fim de 2500 iterações (estado estacionário).

quando se atinge o estado estacionário e não há saturação na injeção de carga a maioria dos electrões e lacunas presentes na camada polimérica acumulam-se na região próxima do eléctrodo que os recolhe. Os efeitos da distribuição da carga armazenada no PPV e em seus derivados são completamente visíveis nas grandes variações provocadas na intensidade do campo eléctrico interno ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos (ver figura 4.6). Assim, os nossos resultados demonstram um aumento significativo do campo eléctrico interno nas

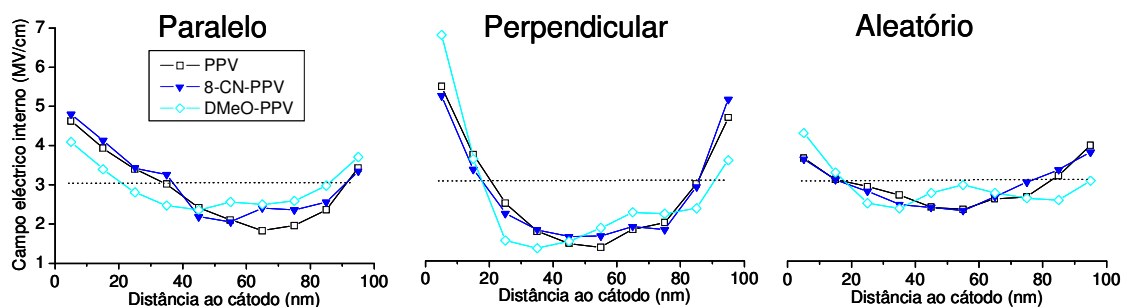


Figura 4.6: Distribuição do campo eléctrico interno ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos para o PPV (quadrados), 8-CN-PPV (triângulos invertidos) e DMeO-PPV (losangos) e para diferentes alinhamentos das cadeias poliméricas relativamente à superfície dos eléctrodos (paralelo, perpendicular e aleatório). Estes resultados foram obtidos usando um campo eléctrico aplicado de 3 MV/cm que é representado pela linha horizontal a tracejado. Esta distribuição corresponde à média dos valores obtidos em várias simulações, ao fim de 2500 iterações (estado estacionário). No caso do 8-CN-PPV, as distribuições aqui representadas estão directamente relacionadas com as distribuições de carga mostradas na figura 4.5.

regiões perto dos eléctrodos, onde este atinge intensidades superiores à do campo eléctrico aplicado. Contudo, no interior da camada polimérica, a intensidade do campo eléctrico interno atinge valores inferiores ao campo eléctrico aplicado e o gradiente do campo nessa região é bastante menor. Variações idênticas foram obtidas para filmes constituídos por moléculas poliméricas de $C_{4n+2}H_{2n+4}$ [141].

Este é um resultado importante, pois mostra como o campo eléctrico interno é afectado pela interligação entre a quantidade de electrões e lacunas armazenadas dentro do filme polimérico e sua distribuição. O perfil do campo eléctrico interno no estado estacionário não parece depender fortemente da estrutura química do polímero, mas é mais sensível a variações da morfologia da rede polimérica.

4.4 Eficiência de recombinação e sua distribuição espacial

Visto que a quantidade de electrões e lacunas acumuladas no interior da camada polimérica é muito baixa, para todas as morfologias dos filmes poliméricos consideradas, e que esta não parece variar significativamente com a intensidade do campo eléctrico aplicado para os vários polímeros em estudo, o efeito deste campo na eficiência de recombinação (ver figura 4.7) mostra um comportamento oposto ao da eficiência de corrente (ver figura 4.3). A evolução temporal do campo eléctrico

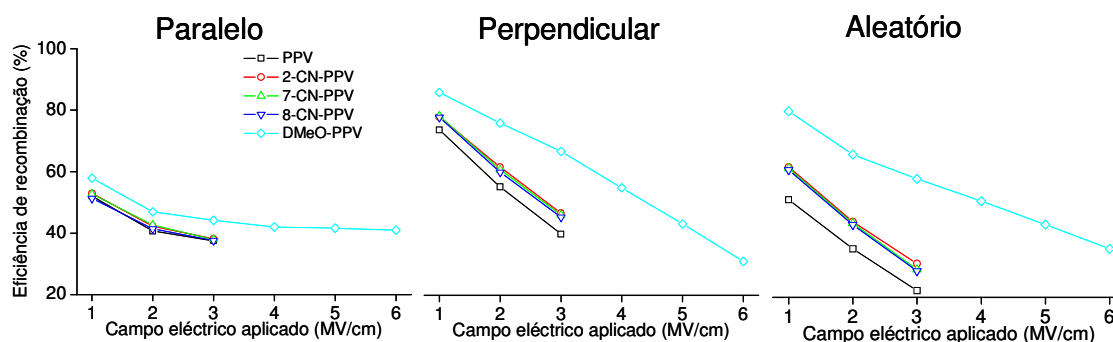


Figura 4.7: Eficiência de recombinação para o PPV, CN-PPV (com a substituição ciano nas posições 2, 7 e 8) e DMeO-PPV em função do campo eléctrico aplicado, para diferentes alinhamentos do eixo das cadeias relativamente à superfície dos eléctrodos (paralelo, perpendicular e aleatório). Os valores apresentados correspondem à média dos valores obtidos em várias simulações desde o estado inicial até se atingir o estado estacionário (2500 iterações).

interno altera a trajectória dos electrões e das lacunas através da rede polimérica o que, em último lugar, afecta a distribuição espacial das recombinações de cargas de sinal contrário. Consequentemente, perfis do campo eléctrico interno, no estado estacionário, semelhantes, não implicam que os perfis de recombinação também o sejam.

Embora a desordem energética no PPV e no CN-PPV seja semelhante e o campo eléctrico necessário para a mobilidade dos electrões e das lacunas ao longo das cadeias seja ligeiramente diferente, nenhuma diferença significativa foi prevista para o perfil de distribuição de recombinações para qualquer um dos arranjos moleculares considerados neste trabalho. O comportamento do PPV é quantitativamente diferente, mas qualitativamente idêntico ao do CN-PPV, indicando que pequenas diferenças no limiar do campo eléctrico necessário para a ocorrência de mobilidade intramolecular dos electrões e das lacunas têm um efeito muito pequeno no perfil de recombinação para o mesmo campo eléctrico aplicado.

A figura 4.8 mostra o efeito do campo eléctrico aplicado na distribuição das recombinações para o 8-CN-PPV e é representativa das distribuições obtidas para o PPV e o CN-PPV com substituição ciano nas posições 2 e 7. Para o PPV e o CN-PPV, as recombinações que ocorrem no interior da camada polimérica longe dos eléctrodos, algumas das quais são responsáveis pela eficiência dos PLEDs, diminui ligeiramente com o campo eléctrico aplicado nos casos em que a orientação dos eixos moleculares é paralela ou perpendicular relativamente à superfície dos eléctrodos, atingindo um valor praticamente constante quando o alinhamento é paralelo. Este último resultado pode explicar a manutenção de uma eficiência de

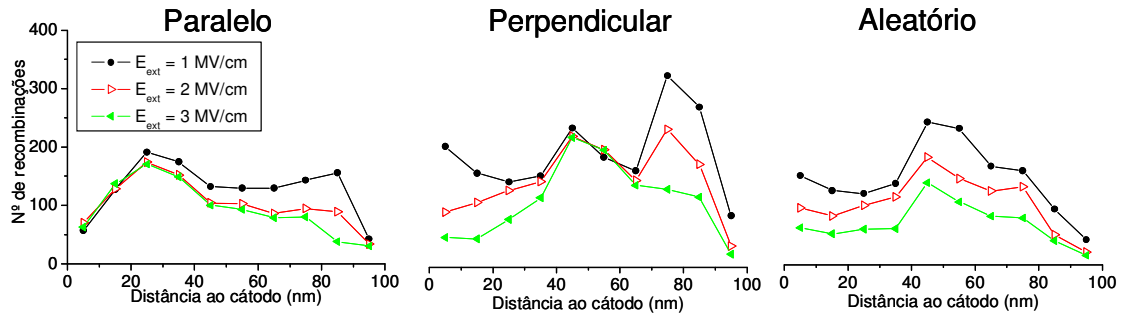


Figura 4.8: Distribuição das recombinações no 8-CN-PPV ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos para três valores de intensidade de campo eléctrico aplicado (E_{ext}), para diferentes alinhamentos das cadeias poliméricas relativamente à superfície dos eléctrodos (paralelo, perpendicular e aleatório). Os valores apresentados correspondem à média dos valores obtidos em várias simulações desde o estado inicial até se atingir o estado estacionário (2500 iterações).

emissão de luz elevada para campos eléctricos aplicado elevados, observada experimentalmente nos PLEDs com a camada de PPV depositada por *spin coating* [120]. A desordem orientacional (correspondente ao alinhamento aleatório das cadeias relativamente à superfície dos eléctrodos) não parece afectar significativamente o perfil da distribuição de recombinação de carga na região central do filme polimérico, mas dá origem a uma redução no número de recombinações que ocorre nesta região quanto a intensidade campo eléctrico aplicado aumenta.

A figura 4.9 mostra os perfis da distribuição de recombinações no DMeO-PPV para os três arranjos moleculares considerados neste trabalho e para várias intensidades do campo eléctrico aplicado. Quer o perfil de distribuição de recombinações

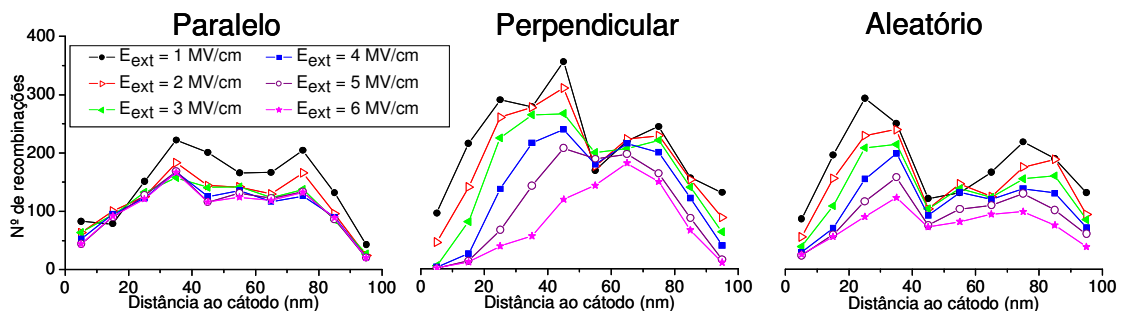


Figura 4.9: Distribuição das recombinações no DMeO-PPV ao longo do eixo perpendicular à superfície dos eléctrodos para seis valores de intensidade de campo eléctrico aplicado (E_{ext}), para diferentes alinhamentos das cadeias poliméricas relativamente à superfície dos eléctrodos (paralelo, perpendicular e aleatório). Os valores apresentados correspondem à média dos valores obtidos em várias simulações desde o estado inicial até se atingir o estado estacionário (2500 iterações).

no interior da camada de DMeO-PPV quer o efeito do campo eléctrico aplicado

nessa distribuição para o alinhamento molecular paralelo à superfície dos eléctrodos é semelhante ao que foi obtido para o PPV e para o CN-PPV, visto que a desordem energética no PPV e seus derivados, resultante de variações no comprimento de conjugação das suas cadeias poliméricas, é semelhante (ver figura 4.2) e a mobilidade de carga ao longo dessas cadeias com o eixo paralelo à superfície dos eléctrodos não afecta significativamente o processo de transporte de carga no interior do filme polimérico. Devido ao campo eléctrico local necessário para ocorrer mobilidade intramolecular de electrões no DMeO-PPV ser muito diferente daquele que é necessário para haver mobilidade de lacunas ao longo das cadeias poliméricas deste material (ver tabela 4.2), o número de recombinações que ocorrem no DMeO-PPV nas regiões não muito afastadas de ambos os eléctrodos é considerável, quer para o alinhamento perpendicular quer para o aleatório. Quando a intensidade do campo eléctrico aplicado aumenta, o número de recombinações na direcção perpendicular aos eléctrodos diminui. Nestas condições, verifica-se um afastamento da distribuição das recombinações da região próxima do eléctrodo onde são injectados os electrões e uma alteração do perfil de recombinação em toda a camada polimérica.

A comparação entre as figuras 4.8 e 4.9 mostra que filmes de PPV e seus derivados, com as cadeias orientadas perpendicularmente à superfície de eléctrodos, tais como aqueles que são produzidos por deposição por microgotas pela técnica de *inkjet* [74], têm uma eficiência de recombinação maior na região central do filme comparativamente a filmes com cadeias orientadas paralelamente aos eléctrodos (orientação predominante em filmes produzidos por *spin coating*) bem como a filmes com desordem orientacional, quando são aplicados campos eléctricos elevados. Consequentemente a morfologia do filme com a orientação das cadeias perpendicular aos eléctrodos deve aumentar a luminescência.

Com base nestes resultados é também possível sugerir uma explicação para as elevadas variações da eficiência de luminescência obtidas pelo microscópio electrónico de efeito de túnel em filmes derivados do PPV depositados por gotejamento [85]: estas variações poderão ser o resultado da existência de regiões com dimensões na ordem dos nanómetros, com orientação molecular muito distinta.

4.5 Conclusões

Mostrámos, neste capítulo, como as simulações do transporte de carga à escala mesoscópica, usando um método de Monte Carlo que inclui explicitamente a morfologia do filme polimérico e os parâmetros relacionados com as propriedades moleculares, podem ser muito úteis para avaliar a influência dos arranjos moleculares nas propriedades de transporte e de luminescência de díodos emissores de luz fabricados com o PPV e seus derivados. Embora a orientação molecular relativamente à superfície dos eléctrodos tenha pouca influência no aprisionamento da carga no interior do filme, a distribuição dos electrões e das lacunas no interior do mesmo tem um efeito significativo no campo eléctrico interno e na trajectória das cargas durante o seu transporte. As nossas simulações numéricas permitiram também uma análise detalhada das eficiências de corrente e recombinação.

Visto que o armazenamento de carga não é afectado significativamente pelo campo eléctrico aplicado, a eficiência de corrente aumenta com o aumento desse campo, enquanto que a eficiência de recombinação apresenta um comportamento oposto. Isto é, diminui com o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado, pois neste modelo não foram consideradas variações na taxa de injeção de carga. No caso das cadeias poliméricas terem o seu eixo paralelo à superfície dos eléctrodos, as eficiências de corrente e de recombinação não variam de forma linear com a intensidade do campo eléctrico aplicado e atingem um valor praticamente constante para campos elevados. Este é um resultado esperado devido à saturação do tempo necessário para as cargas atravessarem o díodo. Os filmes poliméricos com as cadeias alinhadas perpendicularmente aos eléctrodos têm a maior eficiência de recombinação na região central do filme, sendo este efeito menos pronunciado para os polímeros com idênticos limiares do campo eléctrico necessário para a mobilidade intramolecular de electrões e de lacunas. Com base nestes resultados teóricos e nas propriedades fotofísicas experimentais de nanopartículas de polímeros conjugados [74], podemos concluir que a obtenção de filmes uniformes com segmentos conjugados perpendiculares aos eléctrodos pode ser uma estratégia viável para a optimização dos desempenhos de díodos emissores de luz poliméricos.

Capítulo 5

Processos optoelectrónicos à escala molecular

Durante a última década tem havido um grande progresso na compreensão das propriedades electrónicas e ópticas dos polímeros conjugados [142, 143], os quais se destaca o PPV devido à possibilidade da sua utilização como material activo em díodos emissores de luz [144]. A eficiência destes dispositivos optoelectrónicos depende, não só dos factores à escala molecular e mesoscópica descritos nos capítulos 3 e 4, mas também dos processos electrónicos envolvidos na emissão de luz. É vulgar encontrar trabalhos publicados sobre o comportamento fotofísico de sistemas poliméricos conjugados, que indicam claramente que estes processos podem ser intramoleculares e intermoleculares. Bäessler, com base em resultados experimentais, sugere que muitas das propriedades ópticas de polímeros conjugados podem ser influenciadas pelo comprimento de conjugação [145]. Torna-se então clara a necessidade de estudar o efeito do comprimento de conjugação na energia de luminescência e na probabilidade de emissão de um fotão em moléculas de PPV. Por outro lado, estudos de fotoluminescência e de electroluminescência sugerem que as energias de luminescência são sensíveis a mudanças da conformação [146, 147]. Guha observou um aumento dessas energias com o aumento da temperatura [146], e esse efeito foi atribuído a flutuações devido a desvios das conformações dos segmentos poliméricos relativamente à conformação plana. Embora estes estudos experimentais mostrem que a conformação do polímero tem influência na sua luminescência, o efeito de torção dos segmentos conjugados nas energias do estado fundamental e dos estados excitados de cada molécula polimérica não está totalmente compreendido.

Visto que nos polímeros conjugados, como o PPV, existem fortes interacções entre os movimentos electrónico e atómico [87], há algumas dúvidas sobre a va-

lidade de se pudermos usar métodos quânticos estáticos, que consideram a cadeia polimérica como uma estrutura rígida, no cálculo da energia de luminescência e da probabilidades de decaimento dos excitações singletos, à escala molecular [148]. Por exemplo, recentemente foram usados cálculos teóricos *ab initio*, usando o método de funcionais de densidade (DFT), para descrever as propriedades do estado fundamental do PPV [149], onde a superfície de energia potencial calculada para a torção dos anéis benzílicos, neste polímero, sugere que a sua conformação é plana, o que não está em consonância com os resultados obtidos experimentalmente por difracção de raios X que sugerem uma conformação não-plana [150]. Os métodos teóricos dinâmicos que combinam a dinâmica molecular com os métodos de mecânica quântica autocogerente são assim mais apropriados para o estudo destes efeitos.

Assim, todos os resultados descritos neste capítulo foram obtidos com o código CHEMOS, que combina a dinâmica molecular com cálculos de mecânica quântica usando o método semiempírico CNDO (ver capítulo 2), que provou ser uma ferramenta bem sucedida para estudos da conformação de sistemas poliméricos e moleculares complexos em trabalhos precedentes [15, 91]. Neste capítulo, vamos apresentar os resultados obtidos no estudo das propriedades electrónicas e estruturais do estado fundamental e dos estados excitados singuleto e tripleto de mais baixa energia, em cadeias isoladas de PPV, bem como analisar a influência do efeito da relaxação estrutural, do comprimento de conjugação e do ângulo de torção entre dois segmentos conjugados, dessa mesma cadeia, na energia de luminescência e probabilidade de emissão estimulada de fotões.

5.1 Defeitos estruturais induzidos pela formação dos excitões

Num díodo emissor de luz polimérico, quando um electrão e uma lacuna são injectados simultaneamente na mesma molécula e o campo eléctrico local não é suficiente para as manter separadas, estas cargas movimentam-se ao longo da molécula e dão origem à formação de um excitão intramolecular que pode ser singuleto ou tripleto (ver representação esquemática na figura 5.1). O decaimento radiativo dos excitões singuleto está na base da emissão de luz destes dispositivos.

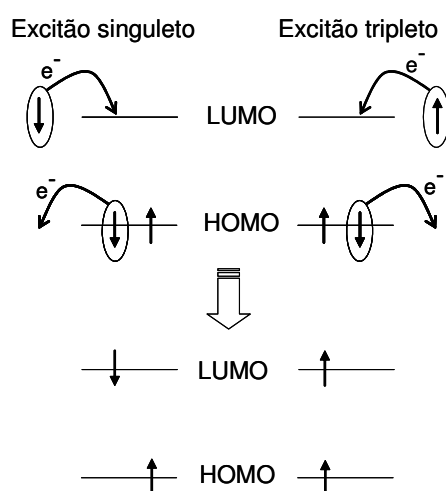


Figura 5.1: Diagrama esquemático da formação do excitão singuleto (lado esquerdo) e do excitão tripleto (lado direito) de mais baixa energia, resultante da injeccção simultânea de um electrão na orbital molecular não ocupada de mais baixa energia (LUMO) e de uma lacuna na orbital molecular ocupada de mais alta energia (HOMO).

Para se estudar o efeito da distorção molecular resultante da formação do excitão singuleto ou tripleto em moléculas de PPV, calculámos as variações no padrão de dimerização, dado pela equação 3.1, no estado excitado de menor energia singuleto e tripleto relativamente ao padrão de dimerização da mesma molécula no estado fundamental. Os resultados obtidos para uma molécula isolada de PPV plana, com 16 monómeros, são mostrados na figura 5.2. A formação do excitão, quer singuleto quer tripleto, dá origem a uma distorção na região central da cadeia devido a alterações dos comprimentos das ligações carbono-carbono adjacentes.

Esta distorção é acompanhada por um rearranjo da carga dos átomos do PPV na mesma região. As variações na carga atómica de Mulliken (definida no capítulo 2 na secção 2.1.4) dos átomos de carbono e de hidrogénio da molécula de PPV

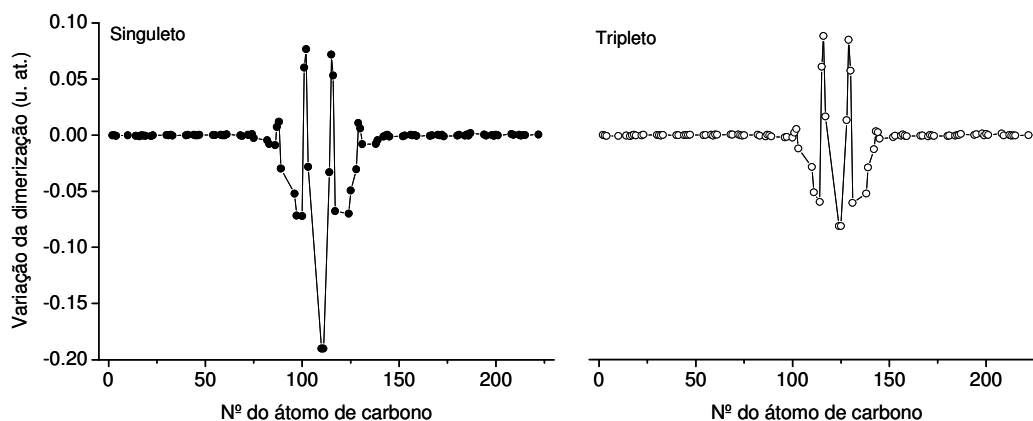


Figura 5.2: Variação do padrão de dimerização de uma molécula de PPV com 16 monómeros no estado excitado de menor energia singuleto (lado esquerdo) e tripleto (lado direito) relativamente ao estado fundamental dessa molécula. O número dos átomos de carbono está identificado na figura 3.7.

plana, devidas à formação dos excitões singuleto e tripleto, são mostradas na figura 5.3. Verificámos que o rearranjo da carga é maior para os átomos de carbono, visto que a densidade electrónica correspondente às orbitais moleculares HOMO (orbital molecular ocupada de mais alta energia) e LUMO (orbital molecular não ocupada de mais baixa energia) tem uma contribuição significativa dos electrões π [71]. Para o excitão tripleto, obtivemos uma alternância da carga nos átomos de carbono e de hidrogénio, enquanto que a formação do excitão singuleto deu origem a um armazenamento de carga de sinal oposto nos átomos de hidrogénio e de carbono do mesmo monómero.

A largura e a amplitude do defeito estrutural, induzido pela formação do excitão singuleto, é maior do que a obtida para o excitão tripleto. Isto deve-se, provavelmente, não só ao facto da carga armazenada nos átomos de carbono e de hidrogénio do excitão singuleto mudar de sinal na região onde está localizado esse defeito (ver figura 5.3), mas também ao facto deste excitão induzir uma variação de carga maior nos átomos de carbono e de hidrogénio, do que o excitão tripleto (ver escalas nos gráficos da figura 5.3). Um comportamento semelhante foi obtido por Cornil e seus colaboradores, quando calcularam densidades atómicas de transição para os átomos de carbono associados com a excitação óptica entre o estado fundamental e o estado excitado singuleto de mais baixa energia, em cadeias de poliacetileno com 20 átomos de carbono, usando o método semiempírico denominado INDO/SCI (Intermediate Neglect of Differential Overlap/Single-Configuration Interaction) [151].

Como sugerem os estudos teóricos realizados por Sumpter e seus colaborado-

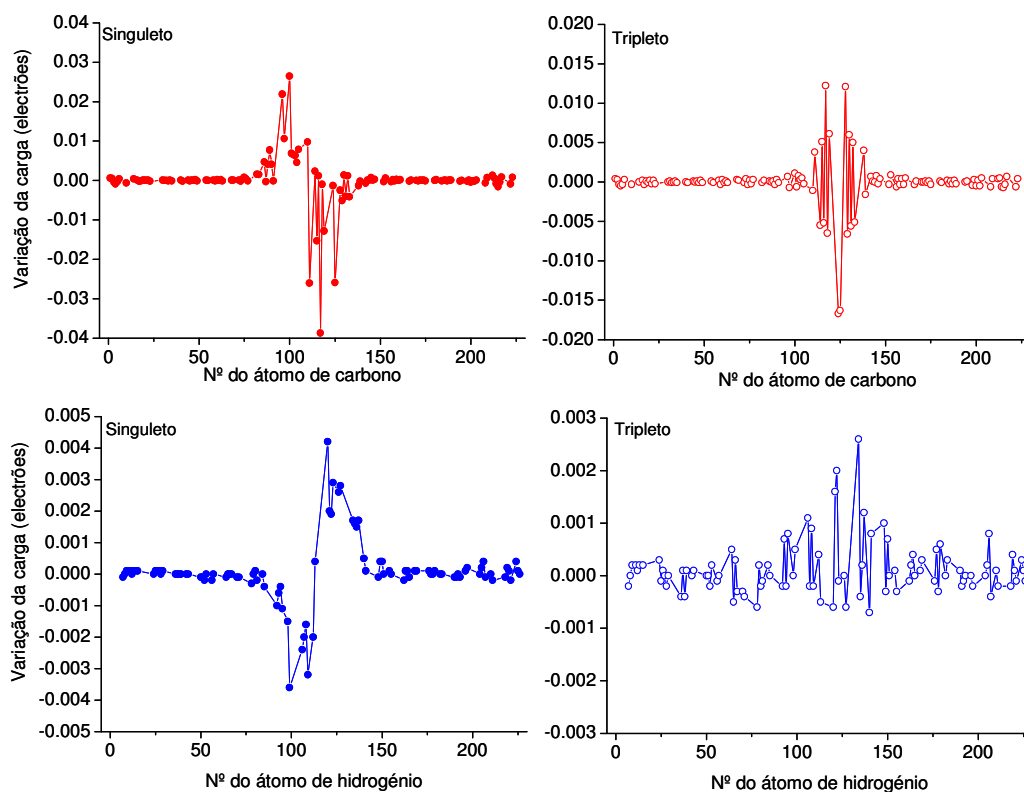


Figura 5.3: Variação da carga atómica de Mulliken dos átomos de carbono (em cima) e dos átomos de hidrogénio (em baixo), relativamente aos valores calculados para o estado fundamental de uma molécula de PPV, com 16 monómeros, induzida pela formação de um excitão singuleto (lado esquerdo) e de um excitão tripleto (lado direito). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C.

res [74], as cadeias de PPV são geralmente formadas por segmentos planos com comprimentos de conjugação variáveis, ligados por torções ou dobras.

Para estudarmos o efeito da torção na formação dos excitões singuleto e tripleto de mais baixa energia, considerámos as cadeias de PPV isoladas de 16 monómeros com dois segmentos planos e perpendiculares entre si, mostradas na figura 3.27.

A criação de um excitão, quer singuleto quer tripleto, numa cadeia de PPV com dois segmentos de comprimento diferentes dá origem à formação de uma distorção no segmento de maior comprimento de conjugação (ver figura 5.4). No caso do excitão singuleto esta distorção ocorre na região central desse segmento, pois é nessa região que está localizada a maior quantidade de carga, quer nos átomos de carbono quer nos de hidrogénio (lado esquerdo da figura 5.5), apesar de haver uma pequena quantidade de carga localizada na região da torção. No excitão tripleto, a distorção ocorre também no segmento com 11 monómeros, mas mais próxima da zona da torção, pois neste caso verifica-se uma acumulação de carga significativa nesta zona e na terminação do segmento de 5 monómeros, quer

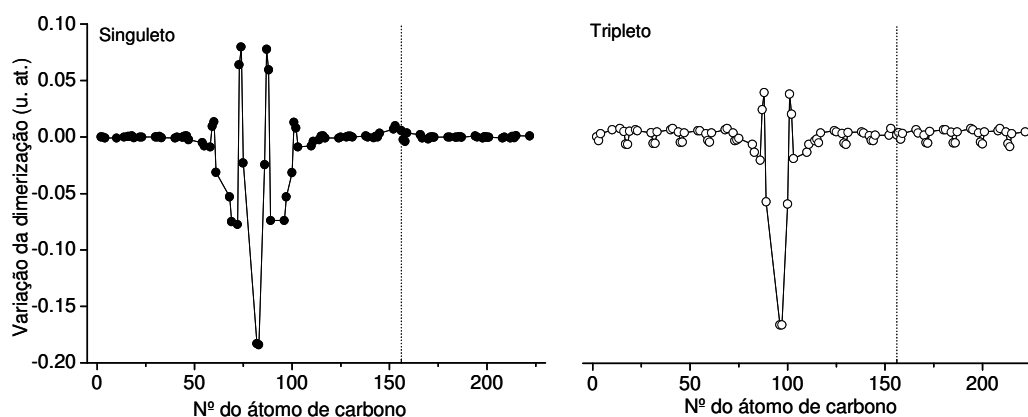


Figura 5.4: Variação do padrão de dimerização numa cadeia de PPV, com 16 monómeros, constituída por dois segmentos (com 11 e 5 monómeros) perpendiculares entre si, no estado excitado de menor energia, singuleto (lado esquerdo) e tripleto (lado direito), relativamente ao estado fundamental dessa molécula. O número dos átomos de carbono está identificado na figura 3.7. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados.

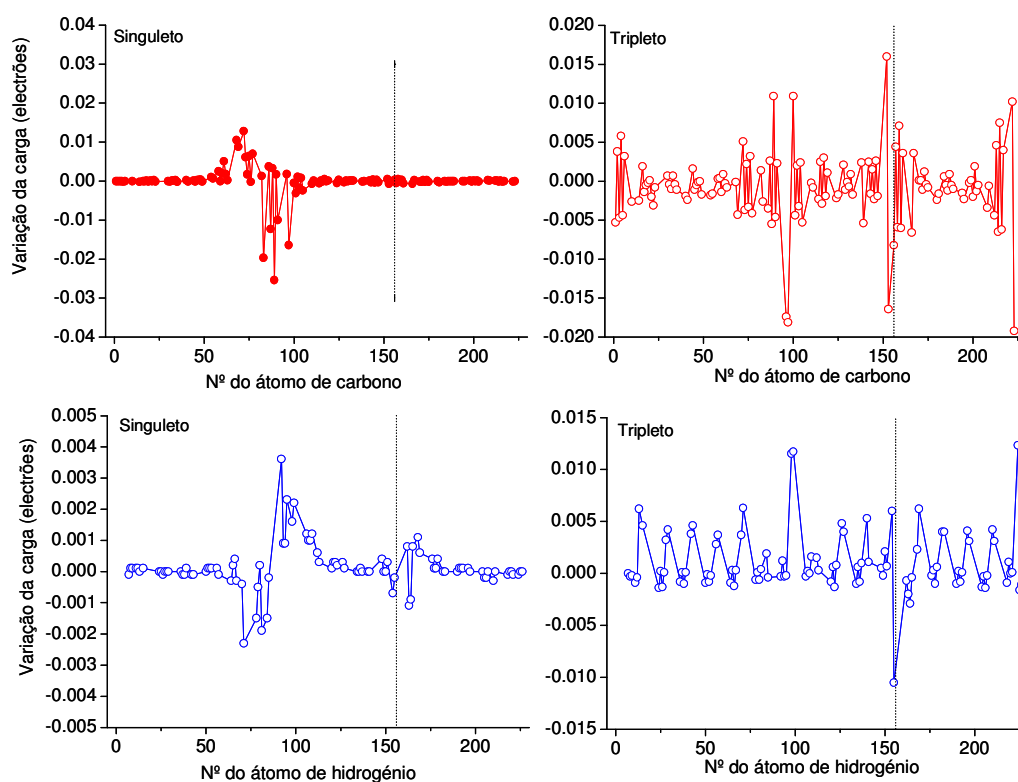


Figura 5.5: Variação da carga atómica de Mulliken dos átomos de carbono (em cima) e dos átomos de hidrogénio (em baixo), relativamente aos valores calculados para o estado fundamental de uma cadeia de PPV, com 16 monómeros, constituída por dois segmentos (com 11 e 5 monómeros) perpendiculares entre si, induzida pela formação de um excitação singuleto (lado esquerdo) e de um excitação tripleto (lado direito). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados.

nos átomos de carbono quer nos de hidrogénio (lado direito da figura 5.5).

Quando se cria um excitão, quer singuleto quer tripleto, numa cadeia de PPV com dois segmentos conjugados de comprimento semelhante e perpendiculares entre si, verifica-se que a distorção ocorre no segmento cuja terminação é o grupo vinileno (ver figura 5.6). À semelhança da cadeia com dois segmentos conjuga-

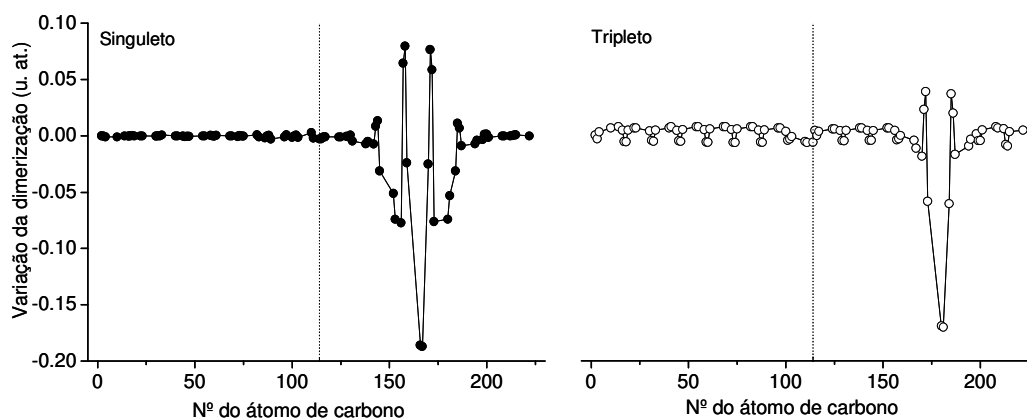


Figura 5.6: Variação do padrão de dimerização numa cadeia de PPV, com 16 monómeros, constituída por dois segmentos com comprimentos idênticos (8 monómeros cada um) perpendiculares entre si, no estado excitado de menor energia, singuleto (lado esquerdo) e tripleto (lado direito), relativamente ao estado fundamental dessa molécula. O número dos átomos de carbono está identificado na figura 3.7. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados.

dos de diferentes comprimentos, também neste caso se verifica que esta distorção ocorre na região central desse segmento, pois é nessa região onde ocorre a maior acumulação de carga (ver lado esquerdo da figura 5.7). No excitão tripleto, a distorção está desviada no sentido da terminação da cadeia onde está localizada parte significativa da carga, apesar de, também, haver grande acumulação desta na região da torção (ver lado direito da figura 5.7).

No caso dos dois segmentos perpendiculares terem comprimentos de conjugação diferentes, o padrão de variação de carga nos átomos de carbono e de hidrogénio associados aos excitões singuleto e tripleto são semelhantes ao que foi obtido para a cadeia plana de PPV, com 16 monómeros. Quando os dois segmentos têm comprimentos idênticos, a variação de carga dos átomos de carbono e de hidrogénio é agora alternada, quer para o excitão singuleto quer para o tripleto. Nas cadeias com dois segmentos perpendiculares entre si, o desvio do excitão tripleto na direcção da terminação com um grupo vinileno parece ser devida essencialmente à carga acumulada neste grupo.

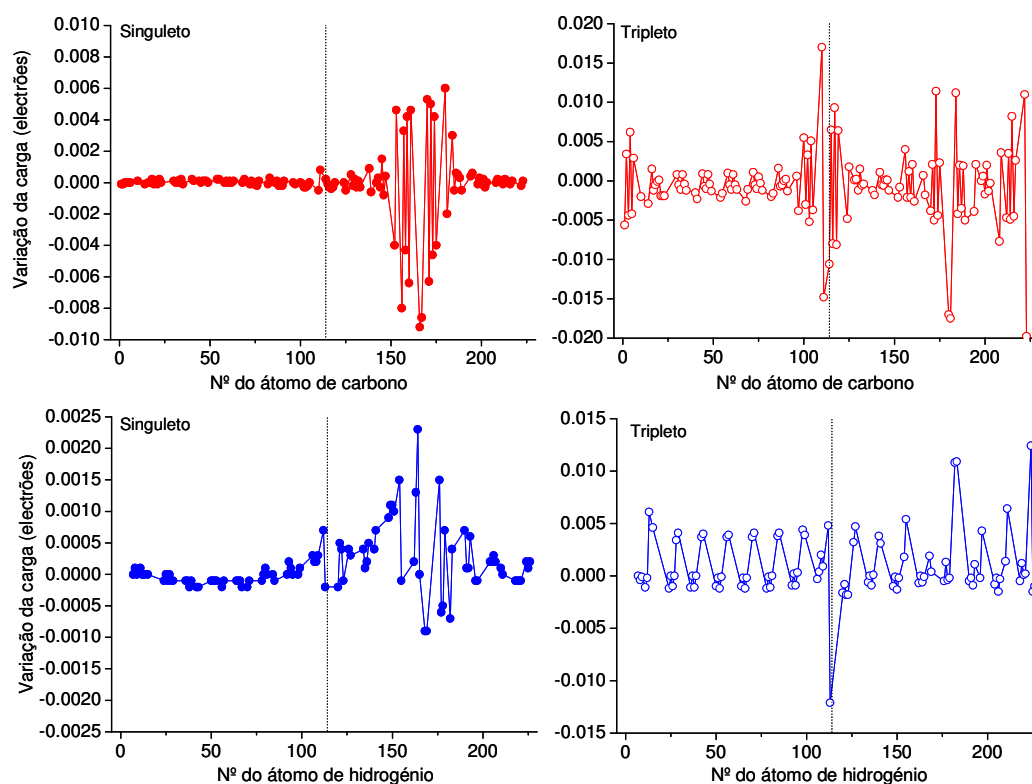


Figura 5.7: Variação da carga atómica de Mulliken dos átomos de carbono (em cima) e dos átomos de hidrogénio (em baixo), relativamente aos valores calculados para o estado fundamental numa cadeia de PPV, com 16 monómeros, constituída por dois segmentos idênticos (8 monómeros cada um) perpendiculares entre si, induzida pela formação de um excitão singuleto (lado esquerdo) e de um excitão tripleto (lado direito). A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de $1.6 \times 10^{-19}C$. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados.

5.2 Efeito do comprimento da molécula

5.2.1 Energia de luminescência

Na transição electrónica entre o estado excitado singuleto de menor energia e o estado fundamental há emissão de energia de luminescência. Os nossos resultados indicam que a energia de luminescência do PPV, calculada pela diferença de energias internas da molécula com e sem um excitão singuleto, diminui com o aumento do comprimento de conjugação da molécula, convergindo para um valor praticamente constante (ver figura 5.8). Esta tendência está em concordância

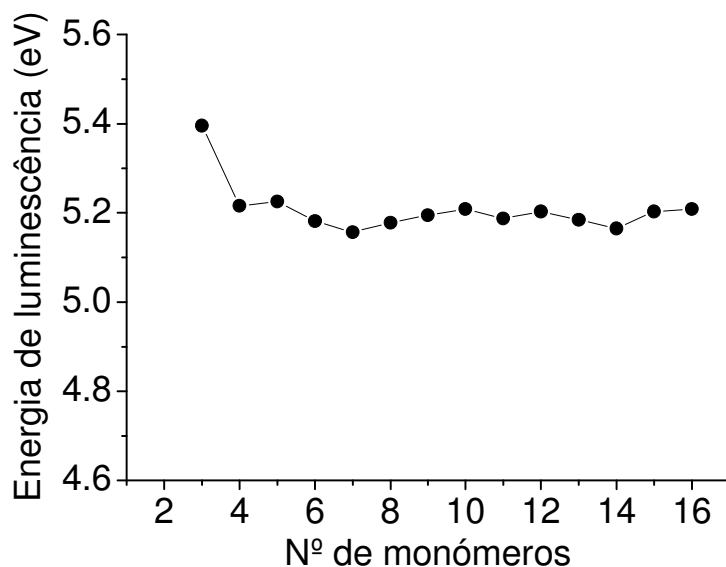


Figura 5.8: Energia de luminescência de uma molécula de PPV plana em função do seu comprimento de conjugação (medido em termos de número de monómeros), correspondente à transição electrónica entre o estado excitado singuleto de mais baixa energia e o estado fundamental dessa molécula.

com a obtida por Sixl e seus colaboradores, nos espectros de absorção óptica de um cristal de diacetileno após a foto-iniciação e reacções térmicas [152] e com as tendências obtidas nos cálculos das energias de ionização e afinidades electrónicas das mesmas moléculas (ver figura 3.22 da secção 3.1.5).

As energias de relaxação da molécula, associada à formação dos excitões singuleto no PPV, praticamente não variam com o aumento do comprimento da cadeia (ver figura 5.8). Embora os valores absolutos das energias de luminescência calculados possam não estar correctos, pois estes dependem dos parâmetros utilizados no método CNDO e da dimensão do sistema de base utilizado, esperamos que as tendências para a variação dessa energia, com o comprimento de conjugação

das moléculas de PPV, sejam correctos. Os valores calculados para as energias de absorção óptica das moléculas de polidiacetileno (PDA) com 2 a 6 monómeros [71] é 3.2 eV mais alta do que os valores obtidos experimentalmente [152]. Se considerarmos que para o PPV a energia de luminescência calculada é também 3.2 eV maior do que a obtida experimentalmente, então os nossos resultados sugerem que o PPV deve ter uma luminescência com comprimento de onda na região entre o amarelo e o verde, o que está de acordo com os resultados obtidos nos espectros de fotoluminescência deste polímero [118].

5.2.2 Probabilidade de emissão de fótons

Medidas de absorção de radiação estimulada, efectuadas por Wohlgenannt e seus colaboradores [153], mostraram que a razão entre a formação dos excitões singuleto e tripleto, que são gerados em materiais orgânicos conjugados, aumenta com o comprimento de conjugação. Estes resultados experimentais sugerem que a eficiência de emissão de luz, destes materiais, aumenta com o comprimento de conjugação. Esta conclusão será correcta se a probabilidade de emissão de fótons resultantes do decaimento dos excitões singuleto não diminuir com o comprimento de conjugação, contudo, mesmo que ocorra um aumento do número de excitões singuleto com o comprimento de conjugação, isto poderá não significar um aumento da eficiência de emissão de luz.

Para se estudar o efeito do comprimento de conjugação do PPV na probabilidade de emissão estimulada de fótons devido ao decaimento radiactivo dos excitões singuletos, usámos a equação 2.63. A probabilidade assim calculada traduz a tendência de ocorrência da transição electrónica estimulada entre a HOMO e a LUMO do estado excitado singuleto de mais baixa energia. No cálculo dessa probabilidade, usámos as funções de onda de moléculas isoladas de PPV com comprimento variável no estado excitado singuleto de mais baixa energia, obtidas pelo método de dinâmica molecular quântica autocoerente descrito no capítulo 2, pois é necessário considerar nesse cálculo não só o rearranjo da carga, mas também a distorção da molécula quando se forma esse excitão. O efeito do comprimento da molécula na probabilidade de emissão estimulada de um fóton é mostrado na figura 5.9. Estes resultados mostram que a distorção associada à formação do excitão contribui para um aumento da probabilidade de emissão de fótons e uma variação dessa probabilidade com o comprimento de conjugação. A probabilidade de decaimento do excitão singuleto aumenta linearmente com comprimento da

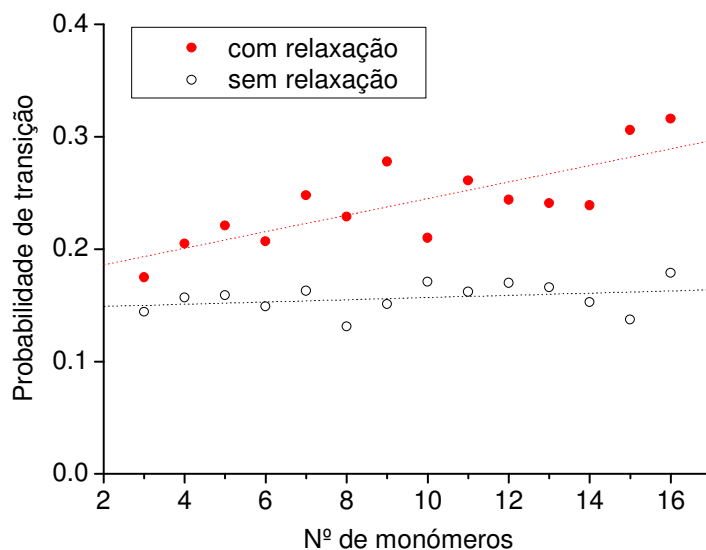


Figura 5.9: Probabilidade de transição eletrônica estimulada entre a orbital molecular ocupada de mais alta energia e a orbital molecular não ocupada de mais baixa energia em moléculas de PPV isoladas no estado excitado singuleto de mais baixa energia em função do seu comprimento de conjugação, para moléculas com a geometria otimizada igual à do estado fundamental (formação do excitão sem relaxação) e do estado excitado (formação do excitão com relaxação).

molécula, quanto se tem em consideração a distorção ocorrida.

É de salientar que os níveis de energia calculados e as orbitais moleculares são fortemente dependentes dos parâmetros do método CNDO e do número de orbitais atômicas usadas na construção da função de onda do estado excitado singuleto de menor energia; também, as aproximações inerentes ao método CNDO introduzem erros que poderão levar a uma descrição incorrecta da distribuição dos electrões não emparelhados na molécula. Assim, o valor absoluto calculado para as probabilidades de transição eletrônica nesses excitões pode ser incorrecto. No entanto, esperamos que as tendências previstas para a variação dessas probabilidades com o comprimento de conjugação da molécula sejam correctas, uma vez que os erros introduzidos pelas aproximações escolhidas são geralmente sistemáticos [9].

5.3 Efeito da torção de segmentos planos

Seguindo o procedimento descrito na secção 3.2 para simularmos a rotação dinâmica de dois segmentos conjugados numa cadeia isolada de PPV, calculámos a energia potencial dessa molécula em função do ângulo de torção entre esses segmentos. Centrámos os nossos cálculos na rotação em torno da ligação do carbono-carbono mostrada na figura 3.26.

5.3.1 Energia de luminescência

O perfil da energia de rotação entre dois segmentos conjugados relativamente à conformação plana, para o estado fundamental e o estado excitado singuleto de mais baixa energia, é mostrado na figura 5.10. Como se pode constatar, apenas

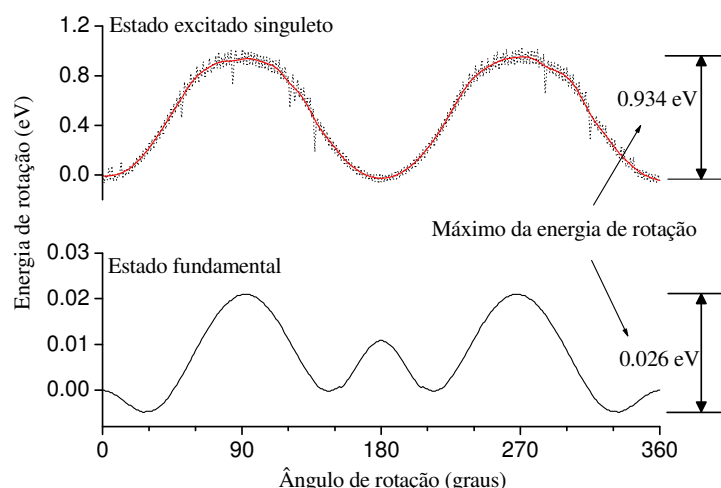


Figura 5.10: Perfil da energia de rotação entre dois segmentos conjugados em função do ângulo de rotação em torno da ligação $C-C$, mostrada na figura 3.26, para uma cadeia de PPV, com 16 monómeros e ambos os segmentos com igual comprimento, no estado fundamental e estado excitado singuleto de mais baixa energia. No caso do estado excitado singuleto é incluída uma linha de ajuste (linha contínua). O ângulo de rotação zero corresponde à conformação plana do tipo trans.

ocorrem oscilações de energia durante a rotação para o estado excitado singuleto. Estas oscilações podem ser explicadas analisando a evolução da carga localizada nos átomos de carbono e de hidrogénio durante a rotação (ver figura 5.11).

É de salientar que quando o ângulo de rotação é zero, a cadeia do polímero é plana e a sua conformação é trans. Assim sendo, estes resultados sugerem que o estado excitado singuleto de mais baixa energia tem uma conformação preferencialmente plana, enquanto que no estado fundamental a conformação mais estável

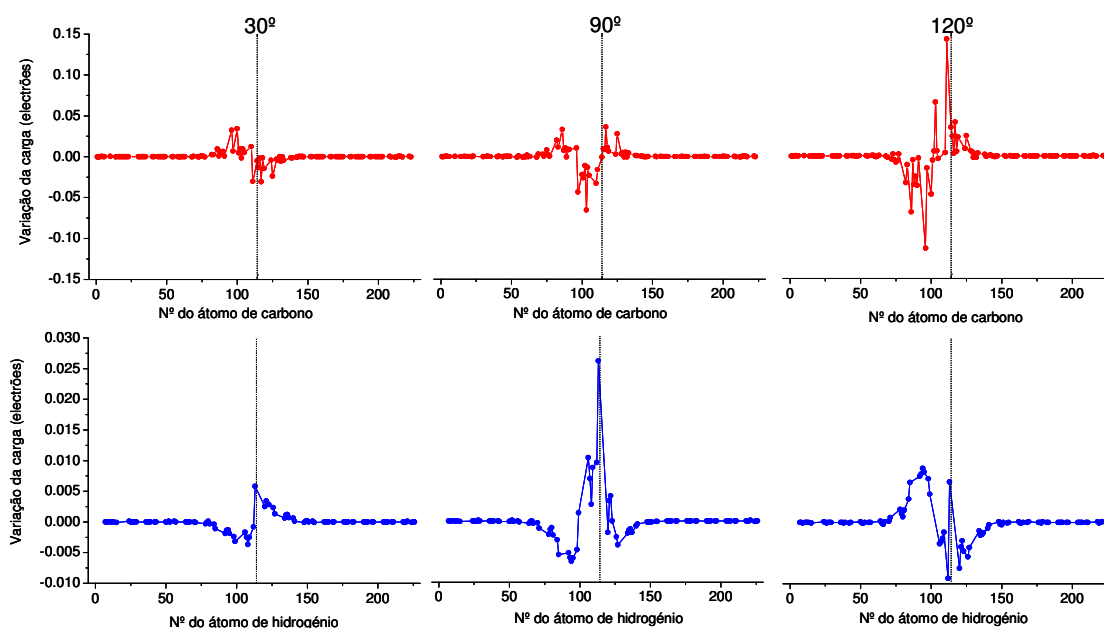


Figura 5.11: Variação da carga localizada nos átomos de carbono (em cima) e nos átomos de hidrogénio (em baixo), quando o ângulo entre os dois segmentos conjugados (8 monómeros cada um) é 30°, 90° e 120°. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados.

é não-plana, com um ângulo de torção entre os dois segmentos conjugados de aproximadamente 30°. Embora uma conformação não-plana para o estado fundamental também seja sugerida pelos resultados experimentais de difracção de raios X [150], o ângulo de torção previsto pelo método CNDO (30°) é maior que o obtido experimentalmente (5°). A conformação com os dois segmentos conjugados perpendiculares entre si corresponde à barreira de energia de rotação mais elevada nos dois estados, sendo maior para o estado excitado. O perfil da energia de rotação no estado fundamental é determinado principalmente pela competição de dois efeitos: um é a estabilização de ressonância dos electrões π (efeito de conjugação) e o outro é o impedimento estéreo (repulsão devido à sobreposição das funções de onda). O balanço entre estes dois efeitos resulta num desvio da planaridade para o PPV no estado fundamental, que é um resultado não intuitivo. A barreira de energia de rotação máxima, no estado fundamental, é aproximadamente igual ao valor da energia térmica correspondente à temperatura ambiente.

De acordo com estes resultados, quando o ângulo de torção entre dois segmentos conjugados aumenta a energia do estado excitado singuleto de mais baixa energia aumenta mais do que a do estado fundamental. Como consequência, há um aumento da energia de luminescência (diferença entre a energia do estado ex-

citado singuleto e a energia no estado fundamental) devido à transição electrónica entre este estado excitado e o estado fundamental (figura 5.12), o qual também foi observado em estudos experimentais de fotoluminescência em função da temperatura no PPV [154]. Esta observação experimental pode ser explicada pelo

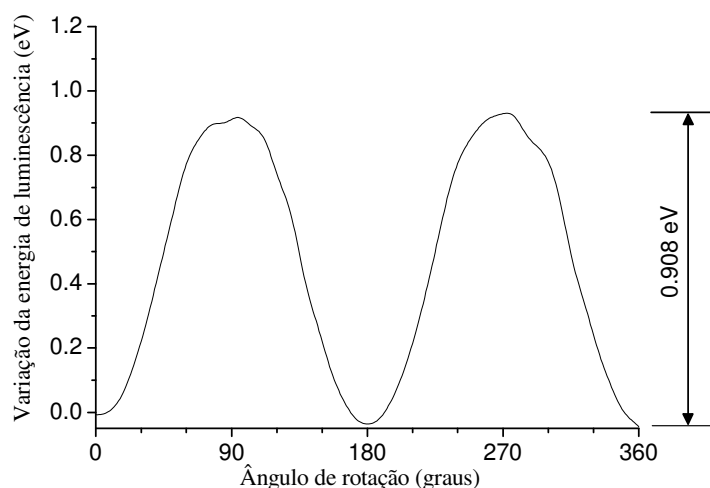


Figura 5.12: Variação da energia de luminescência em função do ângulo de rotação em torno da ligação *C-C* para uma cadeia de PPV, com 16 monómeros e ambos os segmentos com igual comprimento.

actual trabalho, já que um estudo de difracção de neutrões confirma a dependência da não-planaridade do PPV com a temperatura [155]: quando a temperatura aumenta, o grau de não-planaridade aumenta.

A barreira de energia de rotação máxima varia com o comprimento do segmento em rotação, tal como é evidenciado na figura 5.13, para cadeias isoladas de PPV com 15 e 16 monómeros. A energia de rotação máxima das cadeias de PPV no estado excitado singuleto aumenta significativamente quando a fracção entre o comprimento do segmento em rotação e o comprimento total da cadeia tem um valor próximo de 0.5. O mesmo não se verifica quando a cadeia está no estado fundamental.

A figura 5.14 mostra o efeito do comprimento da cadeia na energia de rotação máxima entre dois segmentos conjugados para o estado excitado singuleto, para diferentes fracções entre o comprimento de conjugação do segmento em rotação e o comprimento total da cadeia de PPV. Para a mesma fracção verifica-se que esta energia aumenta quando o comprimento da cadeia diminui, ou seja, é nas cadeias mais pequenas onde ocorrem as variações mais significativas na energia máxima de rotação entre dois segmentos conjugados.

Assim, o efeito do aumento da energia de luminescência com o desvio da con-

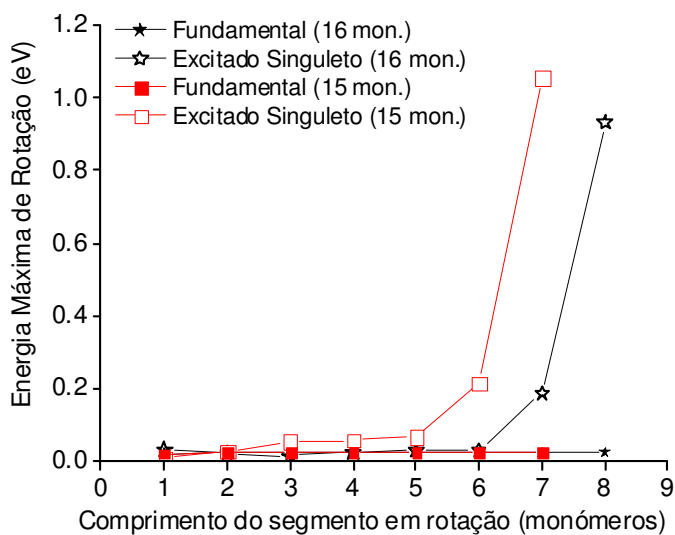


Figura 5.13: Energia máxima de rotação entre dois segmentos conjugados em função do comprimento do segmento em rotação, para duas cadeias de PPV com 15 e 16 monómeros, no estado fundamental e estado excitado singuleto de mais baixa energia.

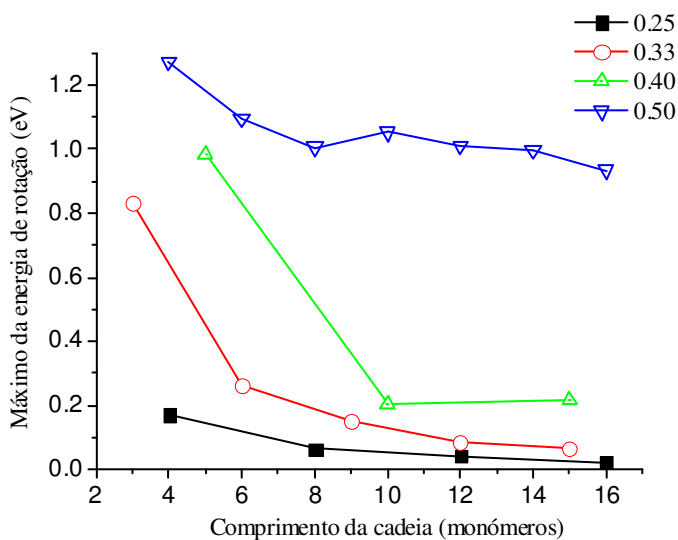


Figura 5.14: Efeito do comprimento da cadeia (medido em termos de número de monómeros) na energia de rotação máxima entre dois segmentos conjugados de PPV, no estado excitado singuleto de mais baixa energia, para diferentes frações entre o comprimento do segmento em rotação e o comprimento da cadeia.

formação plana deve ser mais pronunciado em cadeias pequenas, visto que estas apresentam maiores aumentos da energia do seu estado excitado singuleto de menor energia devido à torção entre segmentos conjugados.

5.3.2 Probabilidade de emissão de fótons

O efeito da torção entre segmentos conjugados na probabilidade de emissão estimulada de fótons, numa cadeia de PPV com 16 monómeros, é mostrada na figura 5.15, para os casos de dois segmentos com comprimentos idênticos e diferentes. Como se pode constatar, existem oscilações na probabilidade de transição

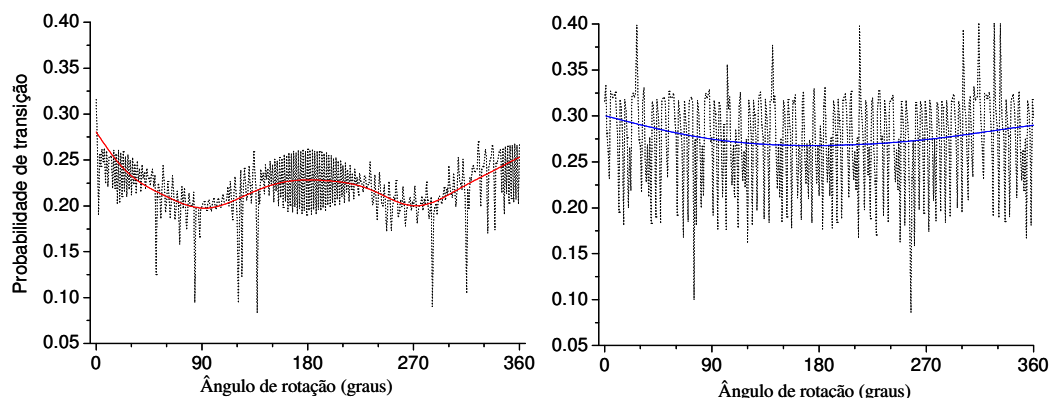


Figura 5.15: Probabilidade de transição em função do ângulo de rotação para uma cadeia de PPV com 16 monómeros, quando a torção é feita entre os monómeros 8 e 9 (lado esquerdo) e entre os monómeros 11 e 12 (lado direito).

electrónica que poderão ser devidas a variações de carga nos átomos de carbono e de hidrogénio, associados ao excitão singuleto, durante a rotação. A variação de carga nestes átomos é maior quando o excitão e a torção se encontram na mesma região (ver figura 5.11) do que quando estes se encontram em regiões diferentes (ver figura 5.16). A variação da probabilidade de emissão estimulada de fótons com o ângulo de rotação é maior quando os dois segmentos têm comprimentos idênticos, à semelhança do que se observa para a energia de rotação do estado excitado singuleto de mais baixa energia (ver figura 5.17).

O perfil da variação da probabilidade de emissão de fótons depende do comprimento relativo dos dois segmentos conjugados. Parece haver uma correlação entre o efeito da torção na energia de rotação do estado excitado singuleto e na probabilidade de emissão estimulada de fótons: quanto maior é a variação na energia de rotação, maior é a variação da probabilidade de emissão de fótons.

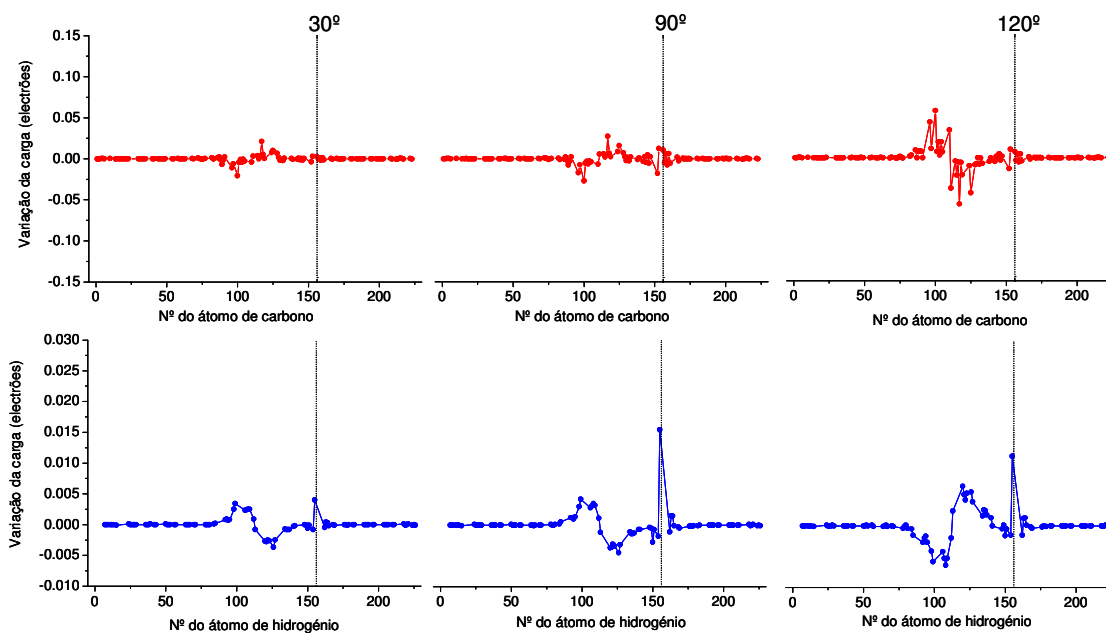


Figura 5.16: Variação da carga localizada nos átomos de carbono (em cima) e nos átomos de hidrogénio (em baixo) quando o ângulo entre os dois segmentos conjugados (11 e 5 monómeros cada um) é 30°, 90° e 120°. A unidade de carga utilizada é o electrão que tem o valor absoluto de 1.6×10^{-19} C. As linhas verticais a tracejado indicam a posição de separação dos dois segmentos conjugados.

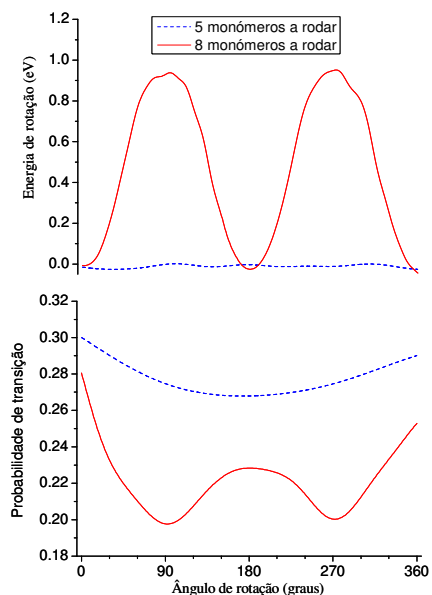


Figura 5.17: A energia de rotação (em cima) e a probabilidade de transição electrónica (em baixo) quando a torção é feita entre os monómeros 11 e 12 (5 monómeros a rodar) ou entre os monómeros 8 e 9 (8 monómeros a rodar).

5.4 Conclusões

A formação de excitões singuleto e tripleto de mais baixa energia dá origem a uma distorção das cadeias de PPV na região central e a um rearranjo da carga nos seus átomos nessa mesma região. Embora as variações nos padrões de dimerização, resultantes da formação dos excitões singuleto e tripleto, sejam semelhantes, a distorção em cadeias no estado excitado tripleto é menos extensa, devido ao facto da função de onda da cadeia neste estado ser mais localizada. Os rearranjos da carga são maiores nos átomos de carbono e mudam de sinal na região onde ocorre a distorção, no caso da formação do excitão singuleto, para cadeias sem quebra de conjugação ou com torção entre segmentos planos e perpendiculares entre si, com diferentes comprimentos de conjugação. No excitão tripleto foi obtida uma alternância de carga na região onde ocorre a distorção. Esta distorção é desviada no sentido da terminação da cadeia com o grupo vinileno, quando há uma quebra de conjugação. Apesar de, nos díodos electroluminescentes poliméricos, se poderem formar os dois tipos de excitões intramoleculares, apenas o decaimento radiativo dos excitões singuleto é responsável pela emissão de luz nestes dispositivos.

Os nossos resultados sugerem que a energia de luminescência diminui ligeiramente com o aumento do comprimento da cadeia polimérica, convergindo para um valor constante. Há também um aumento desta energia quando se aumenta o ângulo de torção entre os segmentos conjugados da mesma cadeia, até eles serem perpendiculares entre si. Além disso, o aumento do comprimento da cadeia parece aumentar a probabilidade de decaimento radiativo do excitão singuleto e consequentemente aumentar a probabilidade de emissão de fotões. No entanto, as variações do ângulo de torção entre os segmentos conjugados faz variar a probabilidade de emissão de fotões intramoleculares. Parece haver uma correlação entre a variação da probabilidade de emissão de fotões e a variação da energia de luminescência com a torção.

Visto a eficiência dos díodos emissores de luz poliméricos depender da probabilidade de emissão de fotões, o efeito do aumento comprimento das cadeias do polímero no aumento do número de fotões emitidos indica que os polímeros com cadeias longas devem ser os melhores materiais para estas aplicações. Além disso, o aumento da energia de luminescência com o aumento do desvio da conformação plana pode explicar os resultados experimentais de diminuição do comprimento de onda da luz emitida por estes díodos, com o aumento da temperatura. Se o decaimento radiativo dos excitões singuleto ocorrer preferencialmente em cadeias pequenas, haverá uma diminuição da eficiência destes díodos e a diminuição do

comprimento de onda da luz emitida por estes dispositivos com o aumento da sua temperatura será mais significativa.

Mais uma vez se verifica que o método de dinâmica molecular quântica usado nesta Tese é uma ferramenta muito útil na interpretação dos resultados experimentais, bem como na obtenção de informações que são impossíveis de conseguir directamente a partir das experiências.

Estas informações são importantes para avaliar os efeitos da distorção das cadeias poliméricas resultantes da formação de excitações singuleto, do seu comprimento de conjugação e da torção dos segmentos conjugados nos processos optoelectrónicos intramoleculares que ocorrem em díodos poliméricos emissores de luz, os quais têm influência não só na eficiência destes dispositivos mas também na alteração do comprimento de onda da luz emitida.

Os resultados apresentados neste capítulo serão futuramente incorporados, como parâmetros, numa modelação à escala mesoscópica do funcionamento não só de PLEDs, como também de células fotovoltaicas poliméricas.

Capítulo 6

Processos em cadeias poliméricas piezoeléctricas

Os polímeros são uma classe de materiais tecnologicamente importantes e muitos dos processos que neles ocorrem, à escala molecular, são ainda pouco conhecidos. Nos três capítulos anteriores estudámos alguns processos que ocorrem em materiais poliméricos conjugados que apresentam boa condutibilidade eléctrica. Neste capítulo iremos focar a nossa atenção em processos que ocorrem nos chamados polímeros dieléctricos ou isolantes, que apresentam baixa condutibilidade eléctrica.

Quando se aplica um campo eléctrico a um polímero dieléctrico não polar, como é o caso do polietileno $[-(CH_2 - CH_2)_n-]$ criam-se dipolos electrostáticos no material e diz-se que o material polimérico ficou polarizado (ver figura 6.1). Contudo, há também polímeros polares, como por exemplo o poli(trifluoreto de etileno) $[-(CF_2 - CFH)_n-]$, onde a combinação de átomos é tal que as suas moléculas poliméricas apresentam um momento dipolar eléctrico permanente. Estes polímeros são naturalmente polarizados e o efeito de um campo eléctrico será, predominantemente, o de alinhar os dipolos moleculares com a direcção e sentido do campo aplicado.

Desde a descoberta das propriedades piezoeléctricas do poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF), relatada por Kawai em 1967 [156], que este material polimérico tem sido muito utilizado em aplicações piezoeléctricas [157, 158], nomeadamente em microfones, transdutores, sensores e actuadores [159–162]. Em muitas das aplicações acima referidas, é aplicado um campo eléctrico ao PVDF durante um determinado intervalo de tempo. A reorientação dos dipolos moleculares causada pelo campo eléctrico parece ser um dos mecanismos que contribui para essas propriedades. No PVDF as explicações destes mecanismos são geralmente bastante

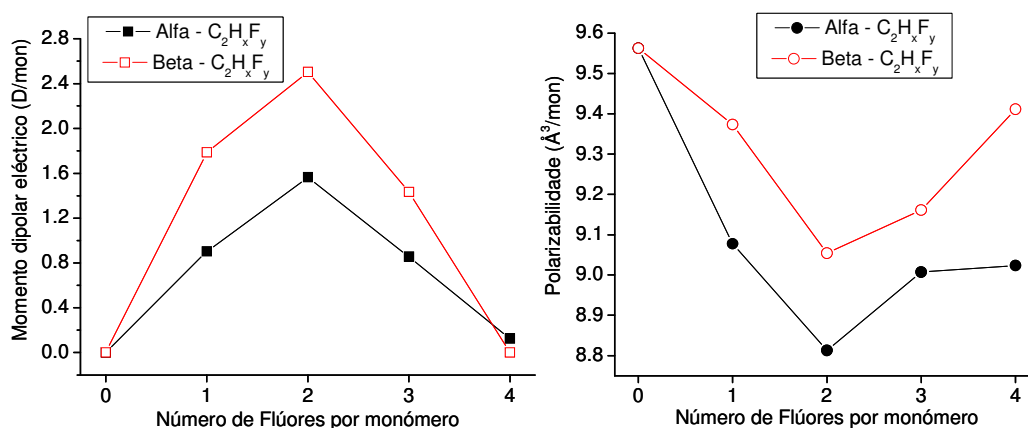


Figura 6.1: Variação do momento dipolar eléctrico por monómero (lado esquerdo) e variação da polarizabilidade eléctrica média por monómero (lado direito) de cadeias isoladas de $C_2H_xF_y$, com 20 monómeros e $x + y = 4$, em função do número de Flúores por monómero. A unidade usada para o momento dipolar eléctrico é o Debye (D) que tem o valor de 3.335640×10^{-30} Cm.

empíricas e como tal é necessário um estudo à escala atomística para se compreender os processos físicos envolvidos durante a aplicação do campo eléctrico. A orientação dos momentos dipolares em cada cadeia em função do campo eléctrico aplicado, e as modificações estruturais que acompanham estas orientações, serão os assuntos principais a serem discutidos neste capítulo. Assim, uma compreensão das mudanças estruturais induzidas pela aplicação de um campo eléctrico à escala atomística é da maior importância para se estabelecer o mecanismo molecular associado às propriedades piezoeléctricas observadas no PVDF à escala macroscópica.

A ocorrência de inversão de monómeros durante o processo da polimerização do PVDF, e o seu efeito nas propriedades deste polímero, está longe de estar completamente compreendida. Neste capítulo analisaremos, também, a influência do comprimento das cadeias e da presença de monómeros invertidos em algumas das propriedades eléctricas de cadeias individuais do PVDF, tais como o momento dipolar eléctrico e a polarizabilidade eléctrica.

A possibilidade de se usar a espectroscopia de infravermelho para determinar a concentração de monómeros invertidos nos materiais poliméricos depende do conhecimento da relação entre as propriedades espectrais e a microestrutura do polímero. Isto pode ser facilmente conseguido executando uma análise vibracional.

Para se investigar os efeitos nos espectros de infravermelho do PVDF resultantes da presença de monómeros invertidos, juntos ou isolados, calculámos as frequências e as intensidades de vibrações correspondentes às absorções de radi-

ação no infravermelho de moléculas isoladas de PVDF, na sua forma *alfa* e *beta*, com uma concentração destes defeitos até 15%, e comparámo-las com as obtidas para uma molécula sem defeito.

6.1 Estruturas moleculares estudadas

O PVDF é um hidrocarboneto linear cuja a unidade de repetição é o CH_2-CF_2 . A simplicidade do seu monómero faz deste polímero o protótipo dos polímeros piezoelétricos. Devido às suas interessantes propriedades piezoelétricas, uma grande variedade de estudos teóricos e experimentais do PVDF e dos seus copolímeros foram já publicados [157, 163].

O PVDF é um polímero que apresenta três conformações moleculares diferentes e cinco tipos de estrutura cristalina, dependentes das condições de preparação [158]. A fase *alfa*, que geralmente se obtém após a polimerização, é a mais estável (ver energia interna na tabela 6.1) e tem a conformação das cadeias do tipo *trans-gauche-trans-gauche* mostrada na figura 6.2a (esta conformação será designada a partir de agora por “conformação *alfa*” ou “ α ”). No entanto, a fase *beta*, cuja conformação das cadeias em *zig-zag* mostrada na figura 6.2b é apenas *trans* (esta conformação será a partir de agora designada por “conformação *beta*” ou “ β ”), é a que apresenta maior interesse do ponto de vista tecnológico devido às suas propriedades piezoelétricas.

	<i>Alfa – PVDF</i> (20 monómeros)	<i>Beta – PVDF</i> (20 monómeros)
Energia interna (Hartree)	-1428.85	-1428.76
Comprimento do monómero (Å)	2.11	2.44

Tabela 6.1: Valores da energia interna e do comprimento do monómero para as conformações *alfa* e *beta* do PVDF.

O material com a conformação predominantemente *beta* é geralmente obtido a partir do material na fase *alfa* por deformação mecânica e/ou aplicação de um campo eléctrico. Em condições especiais, as cadeias com conformação *beta* podem ser obtidas directamente por crescimento em solução [164]. Apesar das cadeias

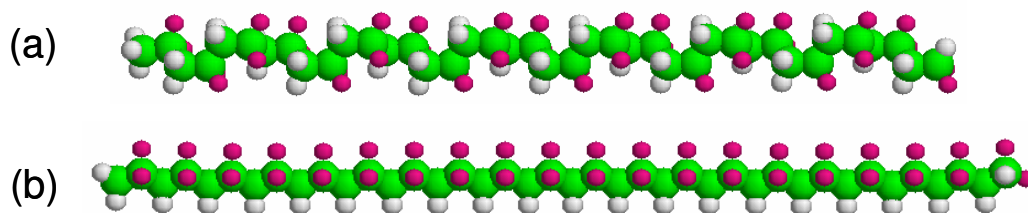


Figura 6.2: Geometria molecular otimizada de cadeias de PVDF com 20 monómeros, com conformação *alfa* (a) e com conformação *beta* (b).

de PVDF com conformação α terem momento dipolar eléctrico permanente não nulo, as regiões cristalinas deste polímero com fase α têm polarização nula, pois as duas cadeias existentes por célula unitária têm os seus dipolos moleculares orientados na mesma direcção e sentidos opostos. Há dois modelos empíricos que pretendem explicar como ocorre a reorientação dos dipolos moleculares nas regiões cristalinas da fase *alfa* do polímero, quando se aplica um campo eléctrico. Ambos consideram a ocorrência de rotações dos dipolos moleculares durante o processo de polarização: um deles não envolve rotações das cadeias, mas apenas rotações intramoleculares dos dipolos CF_2 e CH_2 , passando a cadeia pela conformação intermédia *cis-trans* helicoidal (ver figura 6.3a) [157]; o outro modelo envolve uma rotação de 180° de uma cadeia, por célula unitária, em torno do seu eixo molecular, quando é aplicado um campo eléctrico (ver figura 6.3b) [165]. Estes modelos

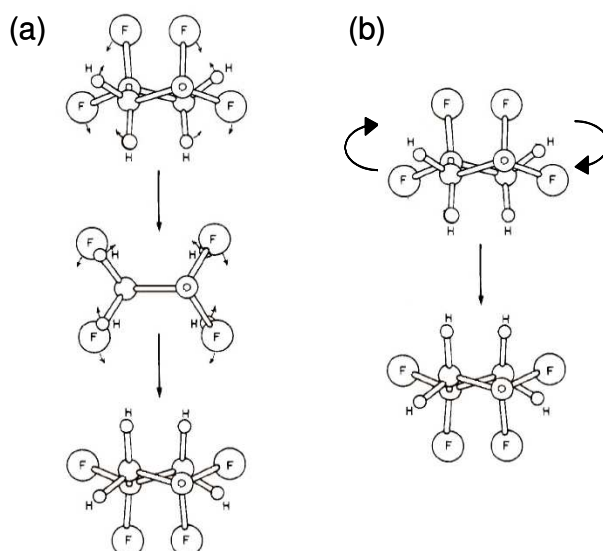


Figura 6.3: Esquema da ocorrência de rotações dos dipolos moleculares: (a) rotação intramolecular dos dipolos CF_2 e CH_2 ; (b) rotação de 180° de uma cadeia, por célula unitária, em torno do seu eixo molecular.

empíricos não têm em conta a direcção e sentido do campo eléctrico aplicado

relativamente à orientação das cadeias e, por isso, podem não corresponder às transformações moleculares induzidas durante o processo de polarização de uma amostra de PVDF, na presença de um campo eléctrico (vulgarmente designado pela comunidade científica por *poling*). Assim, compreender as mudanças estruturais induzidas pela aplicação de um campo eléctrico à escala molecular é de grande importância para se estabelecer o mecanismo molecular associado às propriedades do PVDF observadas à escala macroscópica.

Geralmente o PVDF é produzido por métodos de polimerização envolvendo radicais livres. A elevada reactividade dos radicais de fluoreto de alquilo é responsável pela adição ocasional de monómeros invertidos durante a polimerização que conduzem ao aparecimento de defeitos estruturais intrínsecos na cadeia (ligação cabeça-à-cabeça e cauda-à-cauda, normalmente designados por defeitos *head-to-head* e *tail-to-tail*, respectivamente) (ver figura 6.4). Por isso, a formação

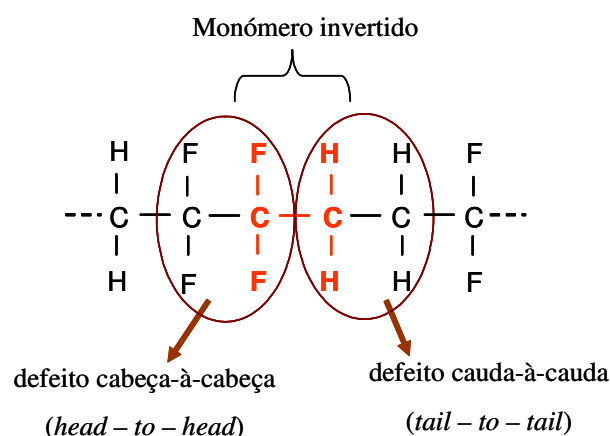


Figura 6.4: Esquema de um monómero invertido originando defeitos do tipo cabeça-à-cabeça e cauda-à-cauda.

de defeitos resultantes da inversão de alguns monómeros é influenciada directamente pela forma como ocorreu a polimerização [166,167]. Assim, as diferentes técnicas de polimerização podem conduzir a um maior ou menor número de defeitos por cadeia [157]. Os efeitos destes defeitos nas modificações moleculares induzidas por meios mecânicos e eléctricos são ainda alvo de alguma controvérsia e é necessário efectuar mais estudos à escala molecular.

Nesta Tese são descritos os estudos feitos em cadeias de PVDF com 1, 2 e 3 monómeros invertidos, juntos ou isolados, e localizados em diferentes posições da cadeia. A figura 6.5 exemplifica cadeias com defeitos no α -PVDF e no β -PVDF. Assim, podemos ter um só defeito pequeno (1 monómero invertido), médio (2 monómeros invertidos juntos) ou grande (3 monómeros invertidos juntos). Estes

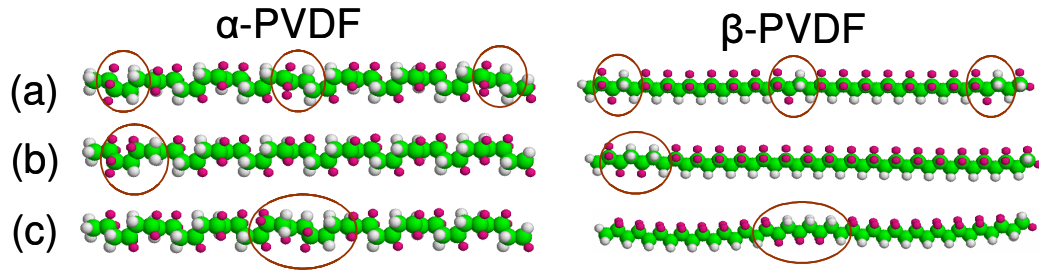


Figura 6.5: Geometria molecular otimizada de cadeias de PVDF, com monómeros invertidos, com conformações *alfa* (lado esquerdo) e *beta* (lado direito): (a) 3 monómeros invertidos isolados; (b) 2 monómeros invertidos juntos numa extremidade da cadeia; (c) 3 monómeros invertidos juntos no meio da cadeia polimérica.

defeitos podem estar localizados na extremidade (*e*) da cadeia ou no meio (*m*). Um melhor conhecimento da influência da variação do número de monómeros invertidos e da sua localização no momento dipolar eléctrico da cadeia e na polarizabilidade eléctrica molecular, pode ajudar à obtenção de materiais poliméricos com maior actividade piezoeléctrica. Os efeitos desses defeitos nos espectros de infravermelho de cadeias do PVDF são discutidos na secção 6.4.

6.2 Momento dipolar eléctrico permanente e polarizabilidade eléctrica

6.2.1 Efeito do comprimento da cadeia

Um material polimérico é constituído por cadeias com diferentes comprimentos. Para se estudar o efeito do comprimento das cadeias de PVDF nas propriedades eléctricas das suas conformações *alfa* e *beta*, calculámos a intensidade do momento dipolar eléctrico permanente (equação 2.57) e a polarizabilidade eléctrica média (equação 2.61), em função do comprimento da cadeia [168]. As definições destas grandezas físicas e o seu modo de cálculo foram apresentadas no capítulo 2.

Na tabela 6.2 são só referidos os valores do momento dipolar eléctrico e a polarizabilidade eléctrica média por monómero calculados para cadeias de 20 monómeros nas conformações *alfa* e *beta* do PVDF.

Os resultados destes cálculos, mostrados na figura 6.6, têm duas características principais. A primeira característica diz respeito ao momento dipolar. Esta propriedade diminui quando o comprimento da cadeia aumenta para o α -PVDF,

	<i>Alfa - PVDF</i> (20 monómeros)	<i>Beta - PVDF</i> (20 monómeros)
Momento Dipolar (Debye/mon)	1.6	2.5
Polarizabilidade ($\text{\AA}^3/\text{mon}$)	8.8	9.1

Tabela 6.2: Valores do momento dipolar eléctrico e da polarizabilidade eléctrica média por monómero para as conformações *alfa* e *beta* do PVDF.

enquanto que o β -PVDF tem um comportamento oposto. Para ambas as conformações o momento dipolar eléctrico por monómero converge para um valor praticamente constante (1.6 D/mon para o α -PVDF e 2.5 D/mon para β -PVDF) para um comprimento da cadeia maior do que um certo número de monómeros (12 para o α -PVDF e 17 para β -PVDF). As intensidades dos momentos dipola-

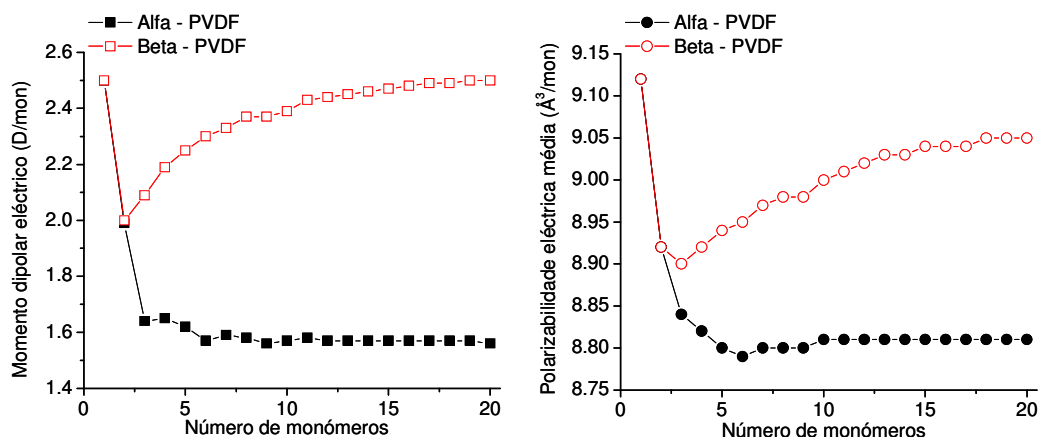


Figura 6.6: Variação do momento dipolar eléctrico por monómero (lado esquerdo) e variação da polarizabilidade eléctrica média por monómero (lado direito) de cadeias isoladas de PVDF, em função do seu comprimento (medido em numero de monómeros). A unidade usada para o momento dipolar eléctrico é o Debye (D) que tem o valor de 3.335640×10^{-30} Cm.

res eléctricos por monómero calculados para uma cadeia com 20 monómeros são diferentes do valor calculado por Kepler a partir do momento dipolar eléctrico das ligações C-F e C-H (2.1 D/mon) [169]. A outra característica diz respeito à polarizabilidade eléctrica média. O valor da polarizabilidade do α - e β -PVDF não parece ser afectado pelo comprimento da cadeia, variando de 1.7%.

O momento dipolar eléctrico calculado pelo método CNDO é a soma de dois termos. Um termo resulta da distribuição das cargas atómicas e o outro resulta do deslocamento da densidade de carga devido à sobreposição das orbitais atómicas.

A contribuição relativa de ambos os termos para o momento dipolar depende da geometria da cadeia. Na conformação α -PVDF, a disposição dos átomos de H e de F é essencialmente aleatória: os monómeros podem estar na conformação *trans* ou *gauche*. Por isso, todas as componentes do momento dipolar do α -PVDF, no sistema de coordenadas cartesianas, não variam significativamente com o comprimento da cadeia, quando o número de monómeros da mesma é superior a 5 (ver figura 6.7 do lado esquerdo). No caso do β -PVDF, todos os monómeros encontram-se na conformação *trans*. Consequentemente, apenas a componente dominante do momento dipolar eléctrico paralela à direcção dos dipolos CF_2 e CH_2 , μ_z , aumenta com o comprimento da cadeia, enquanto que as outras duas componentes variam de maneira oposta (ver figura 6.7 do lado direito).

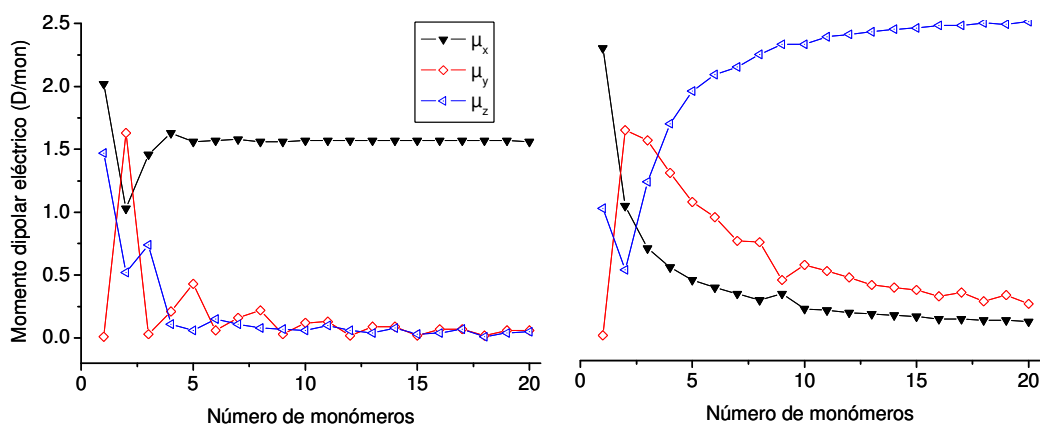


Figura 6.7: Variação da intensidade das componentes do momento dipolar, no sistema de coordenadas cartesianas, para a conformação α -PVDF (lado esquerdo) e β -PVDF (lado direito) em função do seu comprimento. A unidade usada para o momento dipolar eléctrico é o Debye (D) que tem o valor de 3.335640×10^{-30} Cm.

Recentemente, foram feitos estudos semelhantes usando métodos *ab initio* baseados na Teoria dos Funcionais da Densidade (DFT). Nakhmanson e seus colaboradores [170, 171] obtiveram também uma diminuição do momento dipolar eléctrico de cadeias lineares de β -PVDF com o aumento do número de monómeros, o qual tendia para um valor constante 2.00 D, ligeiramente inferior ao previsto pelo método CNDO. Wang e seus colaboradores [172] obtiveram a mesma tendência na variação da polarizabilidade eléctrica média de cadeias de curvas de α - e β -PVDF com o comprimento.

6.2.2 Influência da presença de monómeros invertidos

Os efeitos da inversão dos monómeros nas conformações alfa e beta do PVDF foram obtidos estudando cadeias isoladas de PVDF, com 20 monómeros. Algumas das estruturas optimizadas das cadeias de α - e β -PVDF com monómeros invertidos estão representadas na figura 6.5. Poderemos ter 1 só monómero localizado na extremidade da cadeia (*e*) ou no meio da cadeia (*m*); se tivermos 2 ou 3 monómeros invertidos eles poderão estar isolados (*i*), juntos na extremidade da cadeia (*e*) ou juntos no meio da cadeia (*m*). As consequências para o momento dipolar eléctrico permanente e a polarizabilidade eléctrica média devido à presença de 1 a 3 monómeros invertidos em diferentes posições nas cadeias α - e β -PVDF são mostradas nas figuras 6.8 e 6.9, respectivamente. O momento dipolar eléctrico diminui com o aumento do número de monómeros invertidos (ver figura 6.8 do lado direito), sendo este efeito maior para o β -PVDF. A localização dos monómeros

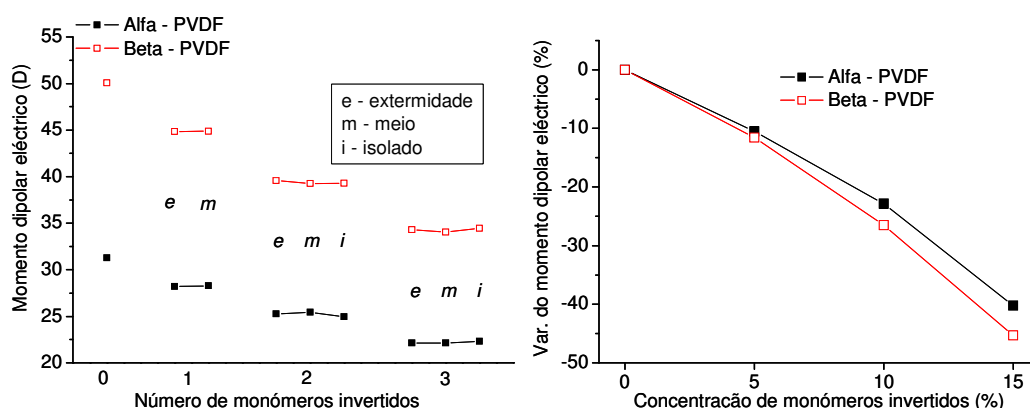


Figura 6.8: Dependência do momento dipolar eléctrico de cadeias α - e β -PVDF, de 20 monómeros, com o número de monómeros invertidos e sua localização (lado esquerdo). O efeito da concentração de monómeros invertidos na diminuição do momento dipolar eléctrico do α - e β -PVDF com 20 monómeros (lado direito). A unidade usada para o momento dipolar eléctrico é o Debye (D) que tem o valor de 3.335640×10^{-30} Cm.

invertidos na cadeia não parece afectar o valor do momento dipolar eléctrico (ver figura 6.8 do lado esquerdo). A presença de monómeros invertidos em cadeias α - e β -PVDF aumenta menos do que 1% o valor da sua polarizabilidade eléctrica média (ver figura 6.9). A polarizabilidade eléctrica média permanece praticamente constante quando os monómeros invertidos estão ligados entre si, mas aumenta ligeiramente quando estão isolados. De facto, os monómeros invertidos ligados entre si comportam-se como um único defeito de comprimento maior.

Embora os valores absolutos sejam muito diferentes, as tendências obtidas por Wang e seus colaboradores [172] para os efeitos da concentração e localização de

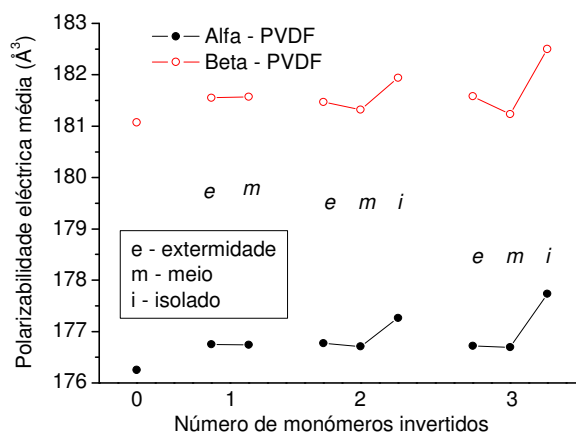


Figura 6.9: Dependência da polarizabilidade eléctrica média de cadeias α - e β -PVDF, de 20 monómeros, com o número de monómeros invertidos e sua localização.

monómeros invertidos em cadeias curvas de α - e β -PVDF, usando DFT, são semelhantes às previstas pelo método CNDO.

6.3 Transformações moleculares induzidas por campos eléctricos e/ou deformações mecânicas

As cadeias lineares de PVDF, embora electricamente neutras, possuem um momento dipolar eléctrico permanente. Como resultado, essas cadeias tendem a orientar o seu momento dipolar eléctrico com o campo eléctrico aplicado e consequentemente tendem a sofrer rotações e distorções. Os cálculos apresentados nesta secção representam uma primeira tentativa de simular quantitativamente e de uma forma autoconistente os efeitos da aplicação de campos eléctricos uniformes em cadeias lineares de α - e β -PVDF, com e sem monómeros invertidos.

Na secção anterior vimos que o PVDF, quer na sua conformação *alfa* quer na sua conformação *beta*, apresenta momento dipolar eléctrico e polarizabilidade eléctrica média por monómero praticamente constantes para cadeias com mais de 17 monómeros. Por isso, decidimos usar cadeias com 20 monómeros (com e sem monómeros invertidos) para estudar a interacção das mesmas com campos eléctricos aplicados e/ou deformações mecânicas. Antes de estudarmos a interacção dessas cadeias com os campos exteriores aplicados, obtivemos a geometria de equilíbrio do estado fundamental de cada uma delas.

Para observarmos as modificações estruturais induzidas pela aplicação de cam-

pos eléctricos uniformes no intervalo de tempo das simulações (10 ps), que são muito inferiores aos tempos de aplicação desses campos em experiências de *poling* (10 s até 1 semana), usámos não só intensidades do campo aplicado semelhantes àquelas que são geralmente utilizadas experimentalmente (1 a 5 MV/cm) [157], mas também intensidades até 50 vezes superiores às utilizadas experimentalmente (2 MV/cm) para a transformação da conformação *alfa* em *beta*. Como as intensidades usadas não são suficientemente elevadas para provocar a destruição das cadeias poliméricas em estudo, o aumento da intensidade do campo eléctrico aplicado não deverá afectar as modificações estruturais que acompanham essas transformações, mas apenas acelerar a sua ocorrência, tornando os efeitos visíveis no intervalo de tempo correspondente à simulação.

6.3.1 Transformações induzidas em cadeias de *beta*-PVDF por campo eléctricos

6.3.1.1 Cadeias sem defeitos estruturais

Para cadeias individuais cuja conformação é *beta*, os principais efeitos resultantes da aplicação de um campo eléctrico com intensidade de 5 MV/cm, numa determinada direcção foram: primeiro a rotação da cadeia, de modo a orientar o seu momento dipolar eléctrico com o campo eléctrico aplicado, e segundo uma pequena flexão da mesma, quando o ângulo entre o campo aplicado e o momento de dipolar eléctrico é menor ou igual a 90°, caso contrário observa-se uma grande distorção da cadeia de PVDF (ver figura 6.10). Quer a rotação quer a distorção das cadeias de PVDF são devidas à sua interacção com o campo eléctrico aplicado. A cadeia polimérica sofre uma flexão com campos eléctricos cujas componentes são negativas, porque as componentes do momento dipolar eléctrico também o são (ver tabelas mostradas na figura 6.11). Verifica-se uma rotação da cadeia em torno do seu eixo molecular quando o campo eléctrico aplicado é perpendicular a esse eixo e quase perpendicular à direcção inicial do seu momento dipolar eléctrico (ver figura 6.10b).

Numa amostra cristalina de β -PVDF, a flexão conjunta das várias cadeias poliméricas alinhadas é induzida pela aplicação do campo eléctrico, traduz-se macroscopicamente numa deformação mecânica. Assim, a flexão molecular induzida pelo campo eléctrico parece ser um dos mecanismos responsáveis pelas propriedades piezoeléctricas do β -PVDF.

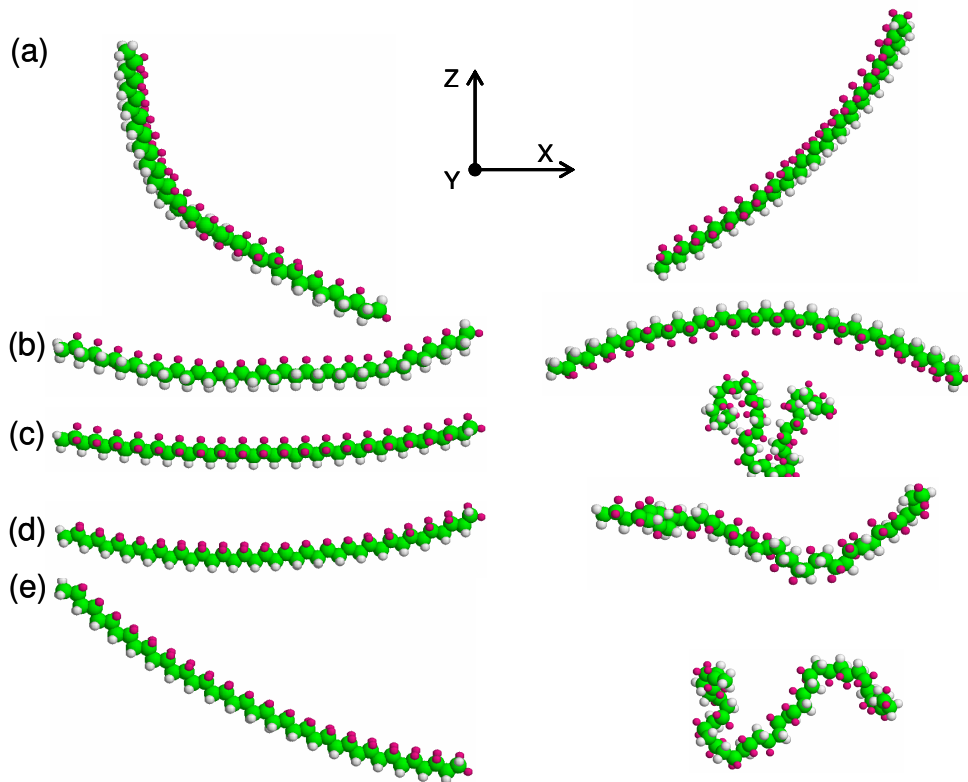


Figura 6.10: O efeito da aplicação de um campo eléctrico com uma intensidade de 5 MV/cm numa cadeia de β -PVDF com 20 monómeros, sem defeitos, para as seguintes direcções e sentidos do campo: (a) $\vec{E} = \pm(5\hat{i})$ MV/cm; (b) $\vec{E} = \pm(5\hat{j})$ MV/cm; (c) $\vec{E} = \pm(5\hat{k})$ MV/cm; (d) $\vec{E} = \pm(3.54\hat{j} + 3.54\hat{k})$ MV/cm; (e) $\vec{E} = \pm(2.9\hat{i} + 2.9\hat{j} + 2.9\hat{k})$ MV/cm. O eixo molecular da cadeia estava alinhado com o eixo dos xx, na ausência do campo aplicado. Os sinais negativos do campo eléctrico correspondem ao lado esquerdo e os positivos ao lado direito.

Campo eléctrico aplicado (MV/cm)				Momento Dipolar (D)			
$ \vec{E} $	E_x	E_y	E_z	μ_x	μ_y	μ_z	$ \vec{\mu} $
0				-2.2	-5.0	-49.8	50.1
5	-5.00	-5.00	-5.00	-36.1	-3.1	-14.3	38.9
		-3.54	-3.54	-0.7	-47.4	2.2	47.5
	-2.90	-2.90	-2.90	-0.6	0.0	-50.0	50.0
		-2.90	-2.90	-2.90	-0.5	-34.0	-36.3
5	5.00	5.00	5.00	-23.3	-31.5	-31.1	50.0
		3.54	-3.54	37.6	-2.1	-28.8	47.4
	2.90	2.90	2.90	-0.4	45.3	7.1	45.9
		2.90	2.90	2.90	-9.8	-4.1	5.9
50		-35.35	-35.35	0.2	5.0	10.0	11.2
100		-70.70	-70.70	15.5	7.5	6.9	18.5
				0.6	-39.4	-39.0	55.5
				0.2	-32.5	-51.9	61.2

(a)

(b)

Figura 6.11: Componentes do momento dipolar eléctrico, no sistema de coordenadas cartesianas (b), de uma cadeia isolada de β -PVDF com 20 monómeros, sem defeito, após a aplicação do campo eléctrico cujas componentes são apresentadas em (a).

6.3.1.2 Cadeias com monómeros invertidos

Quando uma cadeia de PVDF tem um ou mais monómeros invertidos no centro da cadeia, o mesmo campo eléctrico aplicado com uma intensidade de 5 MV/cm leva à rotação em torno do eixo molecular dos segmentos do polímero sem defeito, enquanto que os dipolos (CF_2 e CH_2) dos monómeros invertidos permanecem inalterados. Além disso, a flexão diminui quando se aumenta o número de monómeros invertidos, consecutivos. Estes efeitos estão ilustrados na figura 6.12 para cadeias de β -PVDF com 1, 2 e 3 monómeros invertidos no centro da cadeia.

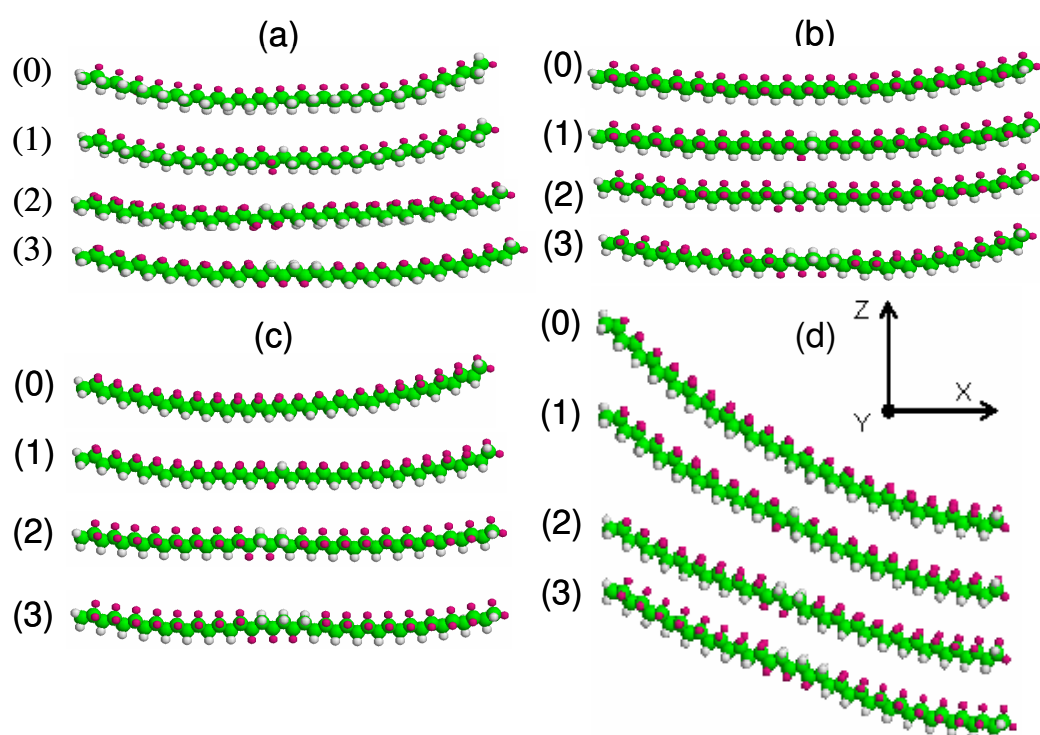


Figura 6.12: O efeito da aplicação de um campo eléctrico com uma intensidade de 5 MV/cm em cadeias de β -PVDF sem monómeros invertidos (0) e com monómeros invertidos: 1 monómero invertido (1), 2 monómeros invertidos (2) e 3 monómeros invertidos (3) para as seguintes direcções e sentidos do campo: (a) $\vec{E} = -(5\hat{j})$ MV/cm; (b) $\vec{E} = -(5\hat{k})$ MV/cm; (c) $\vec{E} = -(3.54\hat{j} + 3.54\hat{k})$ MV/cm; (d) $\vec{E} = -(2.9\hat{i} + 2.9\hat{j} + 2.9\hat{k})$ MV/cm. Os eixos moleculares das cadeias do polímero sem e com monómeros invertidos estavam alinhadas paralelamente ao eixo dos xx, na ausência do campo aplicado.

A rotação dos segmentos moleculares é um efeito do tipo electrostático devido à interacção do momento dipolar eléctrico dos segmentos com o campo eléctrico aplicado. A diminuição da flexão pode ser explicada pela diminuição no momento dipolar eléctrico da molécula polimérica devido à presença dos monómeros invertidos [173].

Na figura 6.13 são apresentados de uma forma esquemática os valores das componentes do momento dipolar eléctrico de cadeias de β -PVDF sem e com monómeros invertidos após a aplicação de campos eléctricos com intensidade de 5, 50 e 100 MV/cm.

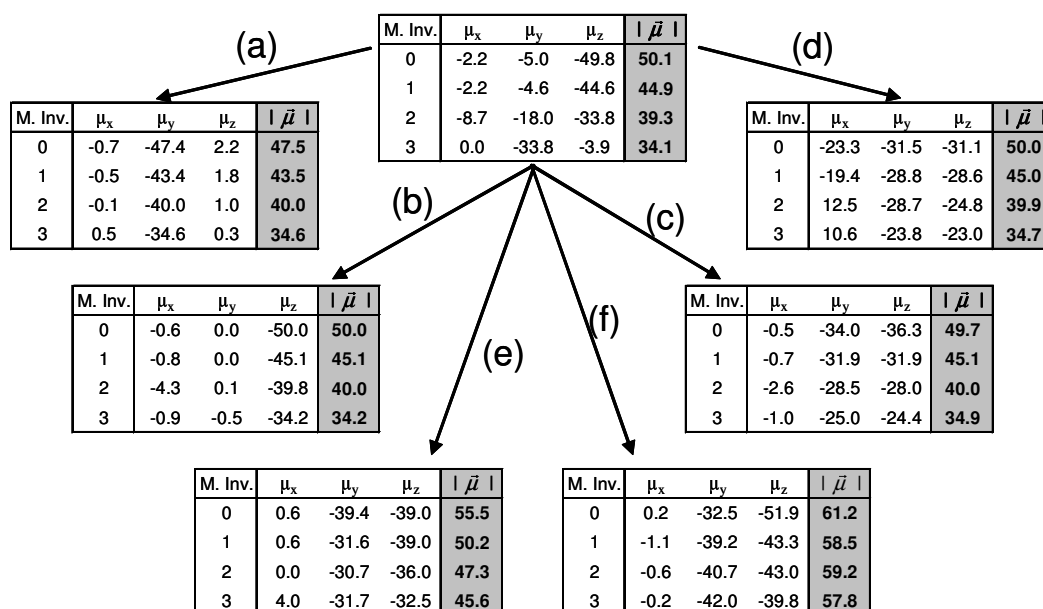


Figura 6.13: Componentes do momento dipolar eléctrico de cadeias β -PVDF sem monómeros invertidos (0) e com monómeros invertidos: 1 monómero invertido (1), 2 monómeros invertidos (2) e 3 monómeros invertidos (3) após a aplicação dos seguintes campos eléctricos: (a) $\vec{E} = -(5\hat{j})$ MV/cm; (b) $\vec{E} = -(5\hat{k})$ MV/cm; (c) $\vec{E} = -(3.54\hat{j} + 3.54\hat{k})$ MV/cm; (d) $\vec{E} = -(2.9\hat{i} + 2.9\hat{j} + 2.9\hat{k})$ MV/cm; (e) $\vec{E} = -(35.35\hat{j} + 35.35\hat{k})$ MV/cm; (f) $\vec{E} = -(70.70\hat{j} + 70.70\hat{k})$ MV/cm.

6.3.2 Transformações moleculares no alfa-PVDF

Para estudarmos as modificações estruturais induzidas durante a transformação da conformação *alfa* em *beta*, foi necessário considerar duas contribuições. A primeira está relacionada com os efeitos do estiramento mecânico da cadeia α -PVDF. A segunda está relacionada com a aplicação de um campo eléctrico à cadeia estirada. Os resultados das nossas simulações oferecem uma boa base para avaliar a importância relativa de ambas as contribuições para a transformação da conformação α em β .

A evolução temporal das modificações estruturais da cadeia α -PVDF durante o estiramento mecânico foi obtida aplicando uma força de 8.24 nN (0.1 unidade atómica) aos átomos de carbono de ambas as extremidades da cadeia na mesma

direcção e sentidos opostos. Estas forças esticaram uma cadeia de PVDF com conformação α e deram origem às modificações estruturais indicadas na figura 6.14. Como pode ser constatado, a transformação da cadeia α numa cadeia em *zig-zag*

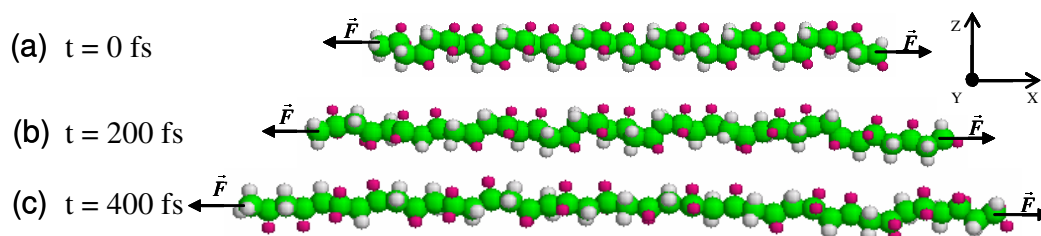


Figura 6.14: Modificações estruturais induzidas numa cadeia de α -PVDF com 20 monómeros, sem monómeros invertidos, resultantes do seu estiramento, sob a acção de uma força com a intensidade $|\vec{F}| = 8.24$ nN aplicada aos átomos de carbono de ambas as extremidades da cadeia em sentidos opostos. A geometria molecular foi calculada por dinâmica molecular quântica e é mostrada para tempos (t) diferentes. (a) $t = 0$ fs; (b) $t = 200$ fs; (c) $t = 400$ fs.

do tipo β ocorre quando o comprimento cadeia aumenta cerca de 37%. Contudo, o momento de dipolar eléctrico da cadeia estirada (2.9 D) é muito menor do que o correspondente momento dipolar eléctrico de uma cadeia de β -PVDF com o mesmo número de monómeros (50.6 D), visto que os dipolos CF_2 ainda não estão todos orientados na mesma direcção e sentido, e o mesmo se passa com os dipolos de CH_2 .

Quando um campo eléctrico com uma intensidade de 50 MV/cm, é aplicado perpendicularmente ao eixo da cadeia estirada, observou-se uma rotação dos dipolos CH_2 e CF_2 em torno desse eixo, em sentidos opostos (ver figura 6.15). Consequentemente, o momento dipolar eléctrico da cadeia estirada aumentou para 52.4 D.

Como se pode constatar nas figuras 6.16 e 6.17, a presença de monómeros invertidos na região central das cadeias de α -PVDF não parece afectar significativamente as modificações estruturais induzidas pelo estiramento e pela aplicação do campo eléctrico nos segmentos da cadeia sem defeito, quer seja feito primeiro o estiramento e depois a aplicação do campo eléctrico (ver figura 6.16), quer se aplique a força e o campo eléctrico simultaneamente (ver figura 6.17). Em ambos os casos, a transformação da conformação *alfa* na conformação em zig-zag do tipo *beta* na região do defeito parece ser energeticamente mais favorável do que a rotação intramolecular dos dipolos CF_2 e CH_2 dessa região.

Investigámos também o efeito, numa cadeia de α -PVDF livre de defeitos (isto é sem monómeros invertidos), da aplicação de um campo eléctrico com uma inten-

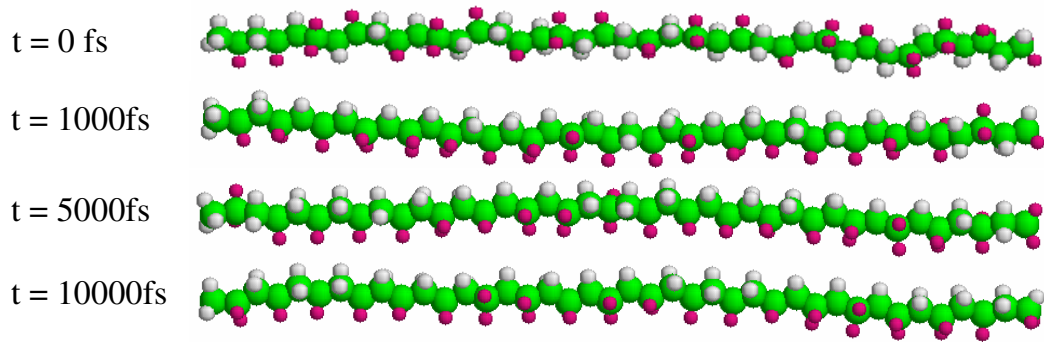


Figura 6.15: O efeito de um campo eléctrico com a intensidade de 50 MV/cm na cadeia estirada mostrada na figura 6.14c, quando ele é aplicado perpendicularmente ao eixo dos xx ($\vec{E} = (35.35\hat{j} + 35.35\hat{k})$ MV/cm). A geometria molecular calculada por dinâmica molecular quântica é mostrada para tempos (t) diferentes. O eixo molecular da cadeia estava alinhado com o eixo dos xx, na ausência do campo aplicado.

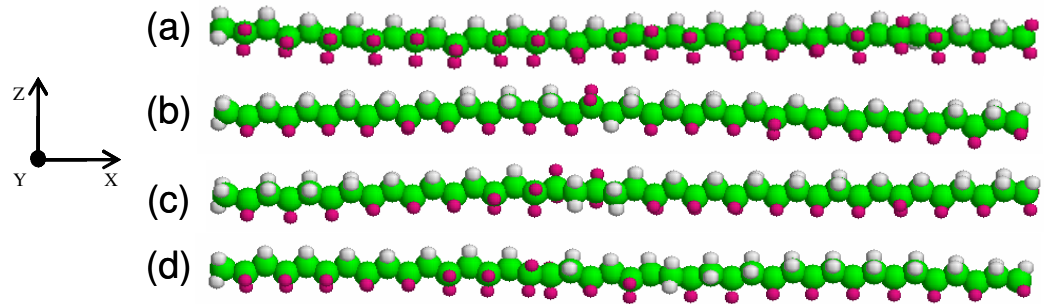


Figura 6.16: Modificações estruturais da cadeia de α -PVDF, de 20 monómeros, com e sem defeitos: (a) sem defeitos; (b) com 1 monómero invertido; (c) com 2 monómeros invertidos; (d) com 3 monómeros invertidos. As cadeias foram primeiro estiradas pela aplicação de uma força $|\vec{F}| = 8.24$ nN nos átomos de carbono de ambas as extremidades da cadeia, mas em sentidos opostos, seguindo-se a aplicação de um campo eléctrico perpendicular ao eixo molecular com uma intensidade de 50 MV/cm ($\vec{E} = (35.35\hat{j} + 35.35\hat{k})$ MV/cm). Os eixos moleculares das cadeias do polímero estavam alinhadas paralelamente ao eixo dos xx, na ausência do campo aplicado.

sidade mais elevada do que as anteriores (100 MV/cm) e numa direcção perpendicular ao eixo da cadeia ($\vec{E} = -(70.70\hat{j} + 70.70\hat{k})$ MV/cm). Os nossos resultados sugerem que esse campo eléctrico elevado pode provocar a transformação directa da conformação *alfa* em *beta* (ver figura 6.18). Se aplicarmos um campo eléctrico simétrico ao anterior, isto é, $\vec{E} = +(70.70\hat{j} + 70.70\hat{k})$ MV/cm durante o mesmo intervalo de tempo, ocorre também a transformação directa da conformação *alfa* em *beta*, mas a rotação dos dipolos CF_2 e CH_2 é feita em sentido oposto (ver figura 6.19).

Quando se aplica um campo eléctrico com uma intensidade de 100 MV/cm ($\vec{E} = -(70.70\hat{j} + 70.70\hat{k})$ MV/cm) a cadeias de α -PVDF com monómeros inver-

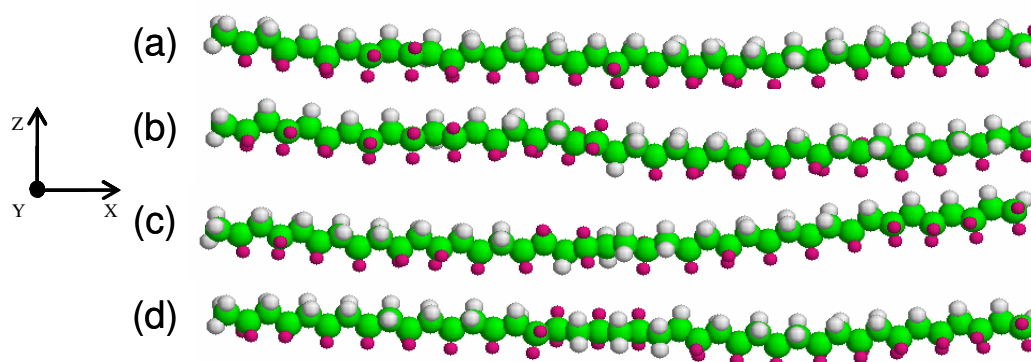


Figura 6.17: Modificações estruturais induzidas na cadeia de α -PVDF, de 20 monómeros, com e sem defeito: (a) sem defeito; (b) com 1 monómero invertido; (c) com 2 monómeros invertidos; (d) com 3 monómeros invertidos. As cadeias foram simultaneamente sujeitas a um estiramento pela aplicação de uma força com uma intensidade de $|\vec{F}| = 8.24$ nN nos átomos de carbono de ambas as extremidades da cadeia, mas em sentidos opostos, e à aplicação de um campo eléctrico perpendicular ao eixo molecular com uma intensidade de 50 MV/cm ($\vec{E} = (35.35\hat{j} + 35.35\hat{k})$ MV/cm). Os eixos moleculares das cadeias do polímero estavam alinhadas paralelamente ao eixo dos xx, na ausência do campo aplicado.

tidos na região central, foram criados segmentos quase rectilíneos com conformação *beta*, separados por dobras nas ligações CF_2-CF_2 (defeito do tipo cabeça-à-cabeça) e CH_2-CH_2 (defeito do tipo cauda-à-cauda), como se mostra na figura 6.20. Visto que a intensidade do campo eléctrico aplicado é suficientemente elevada, os dipolos CF_2 e CH_2 de todos os segmentos criados sofrem rotações intramoleculares idênticas nos segmentos com e sem monómeros invertidos.

Nas tabelas da figura 6.21 são apresentados de uma forma esquemática os valores das componentes do momento dipolar eléctrico das cadeias que foram obtidas após o estiramento e/ou aplicação de campos eléctricos a cadeias de α -PVDF com e sem monómeros invertidos.

De um modo geral, a presença de monómeros invertidos leva a uma diminuição do momento dipolar eléctrico das cadeias resultantes da transformação de conformação α em β , com conseqüente diminuição das propriedades piezoeléctricas do material assim formado.

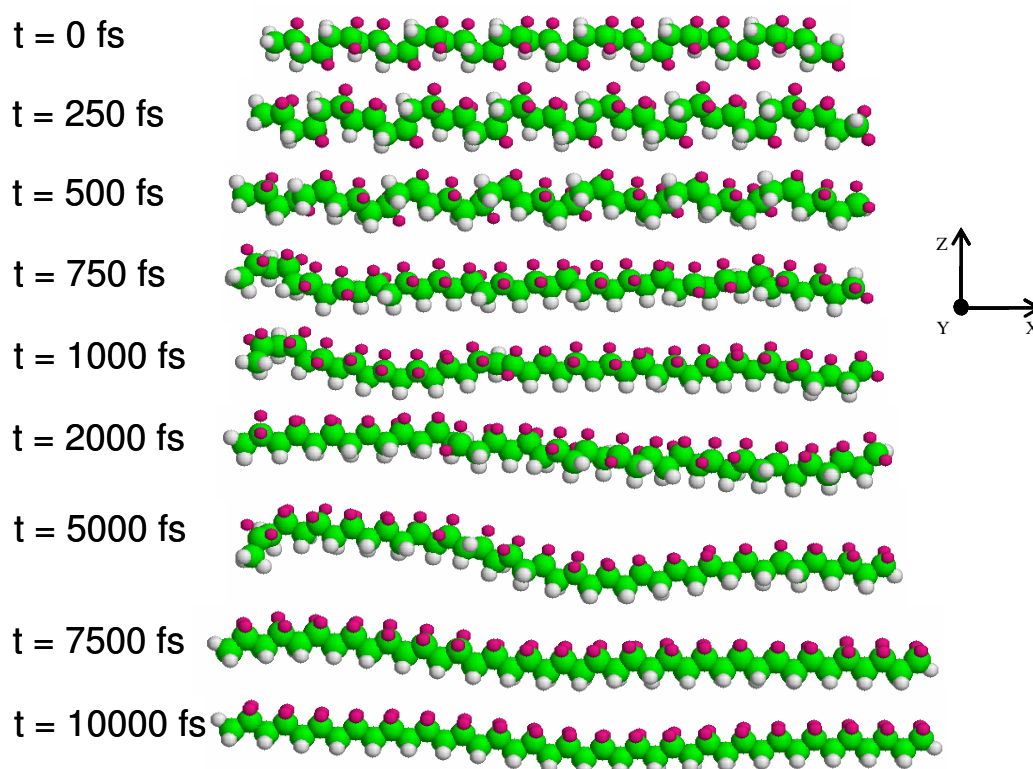


Figura 6.18: O efeito de um campo eléctrico com a intensidade de 100 MV/cm numa cadeia de α -PVDF, com 20 monómeros livre de defeitos, quando ele é aplicado perpendicularmente ao eixo dos xx ($\vec{E} = -(70.70\hat{j} + 70.70\hat{k})$ MV/cm). A geometria molecular calculada por dinâmica molecular quântica é mostrada para tempos (t) diferentes. O eixo molecular da cadeia estava alinhado com o eixo dos xx , na ausência do campo aplicado.

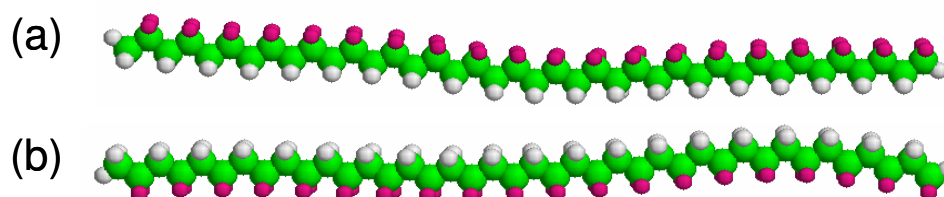


Figura 6.19: O efeito de um campo eléctrico com a mesma intensidade, a mesma direcção mas sentidos opostos, numa cadeia livre de defeitos de α -PVDF, com 20 monómeros, quando ele é aplicado perpendicularmente ao eixo dos xx : (a) ($\vec{E} = -(70.70\hat{j} + 70.70\hat{k})$ MV/cm); (b) ($\vec{E} = +(70.70\hat{j} + 70.70\hat{k})$ MV/cm). A geometria molecular calculada por dinâmica molecular quântica é mostrada para o mesmo instante ($t = 10000 \text{ fs}$). O eixo molecular da cadeia estava alinhado com o eixo dos xx , na ausência do campo aplicado.

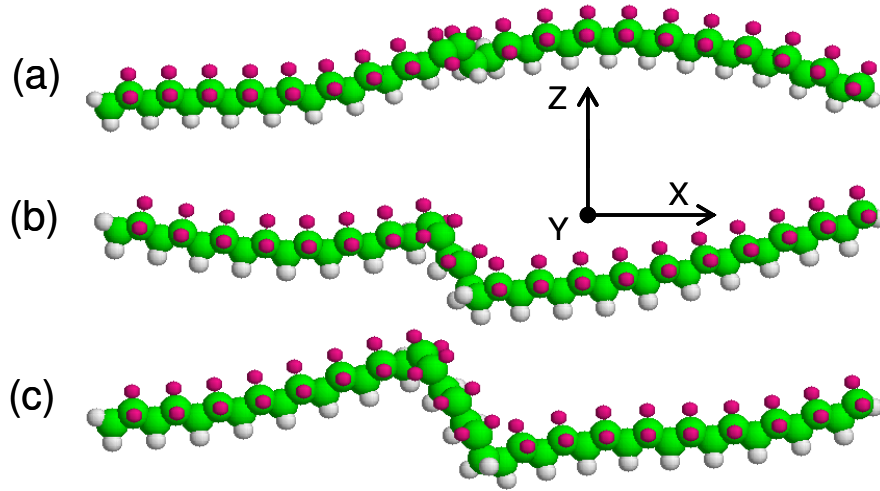


Figura 6.20: O efeito da aplicação de um campo eléctrico perpendicular ao eixo molecular com uma intensidade de 100 MV/cm ($\vec{E} = -(70.70\hat{j} + 70.70\hat{k})$ MV/cm) na cadeia α -PVDF com 20 monómeros e a presença na região central da cadeia de: (a) 1 monómero invertido; (b) 2 monómeros invertidos; (c) 3 monómeros invertidos. Os eixos moleculares das cadeias do polímero com monómeros invertidos estavam alinhados paralelamente ao eixo dos xx, na ausência do campo aplicado.

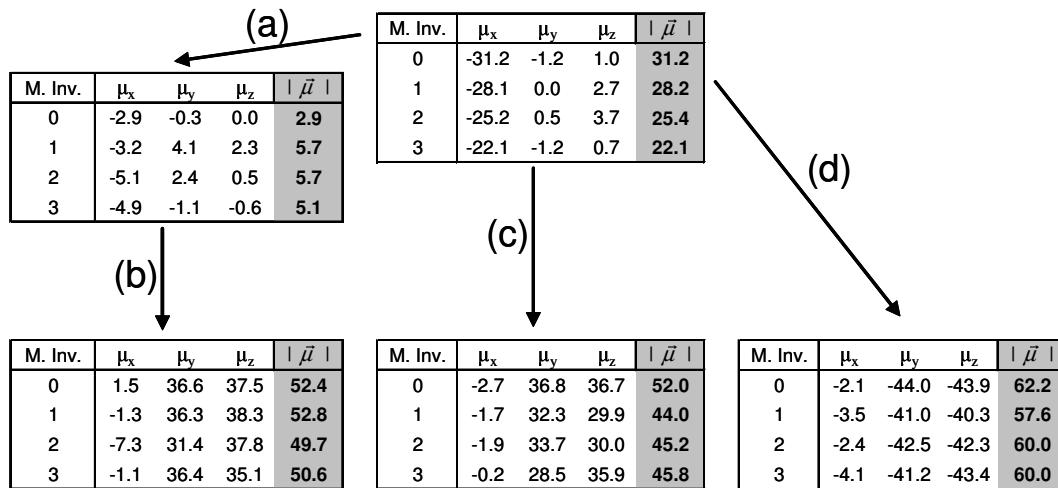


Figura 6.21: Componentes do momento dipolar eléctrico das cadeias de PVDF resultantes da aplicação de diferentes campos eléctricos e/ou forças em cadeias com conformação α sem defeito (0) e com defeito (1 monómero invertido (1), 2 monómeros invertidos (2) e 3 monómeros invertidos (3)): (a) $|\vec{F}| = 8.24$ nN; (b) $\vec{E} = -(35.35\hat{j} + 35.35\hat{k})$ MV/cm; (c) $|\vec{F}| = 8.24$ nN e $\vec{E} = -(35.35\hat{j} + 35.35\hat{k})$ MV/cm, simultâneamente; (d) $\vec{E} = -(70.70\hat{j} + 70.70\hat{k})$ MV/cm.

6.4 O efeito de monómeros invertidos nos espectros de infravermelho do PVDF

Entre as técnicas espectroscópicas apropriadas para se distinguir as diferentes conformações das cadeias de PVDF e a presença de defeitos intrínsecos nessas cadeias, a espectroscopia de infravermelho é a que tem sido mais utilizada [173–180]. Os modos de vibração moleculares de diferentes conformações do PVDF e do copolímero de etileno e de tetrafluoroetileno (um modelo típico para cadeias de β -PVDF com monómeros invertidos), foram calculados por Kobayashi e seus colaboradores em 1975 [181], usando o método "Valence Force Field". Este procedimento é designado por análise das coordenadas normais [182] e foi largamente usado para identificar os picos de absorção no espectro de infravermelho do PVDF. Frequências normais diferentes das obtidas por Kobayashi, foram recentemente calculadas usando os métodos autocoerentes de Hartree-Fock [183, 184] e DFT [185]. Consequentemente, os resultados contraditórios publicados na literatura podem ser devidos ao uso de diferentes métodos de cálculo ou à presença de defeitos intrínsecos.

Apesar de todo este esforço, há ainda problemas por resolver respeitantes à interpretação dos espectros de infravermelho do PVDF. O espectro obtido experimentalmente não pode ser analisado simplesmente comparando as frequências normais calculadas para os vários sistemas cristalinos, formados por cadeias com diferentes conformações e sem defeito com os dados experimentais, visto que um acoplamento vibracional entre os monómeros invertidos e a sequência de monómeros não invertidos pode ocorrer em qualquer desses sistemas cristalinos.

O objectivo do trabalho apresentado nesta secção é calcular as frequências de vibração das cadeias de α - e β -PVDF com e sem monómeros invertidos e avaliar a influência da concentração e localização desses defeitos nos espectros de infravermelho calculados.

Para se estudar o efeito do comprimento da cadeia no espectro de infravermelho do α - e β -PVDF, calculámos esse espectro para cadeias com um número de monómeros que varia entre 2 e 20. Os resultados destes cálculos têm três características principais (ver figura 6.22). Primeiro, o número de vibrações activas no infravermelho associadas com o estiramento (*stretching*), a flexão (*bending*), a torção (*twisting*), o balançar (*rocking*) e o sacudir (*wagging*) das ligações C-H do grupo CH₂, C-F do grupo CF₂ e C-C-C dos esqueleto da cadeia, aumenta quando se aumenta o comprimento da cadeia. Em segundo lugar, o acoplamento

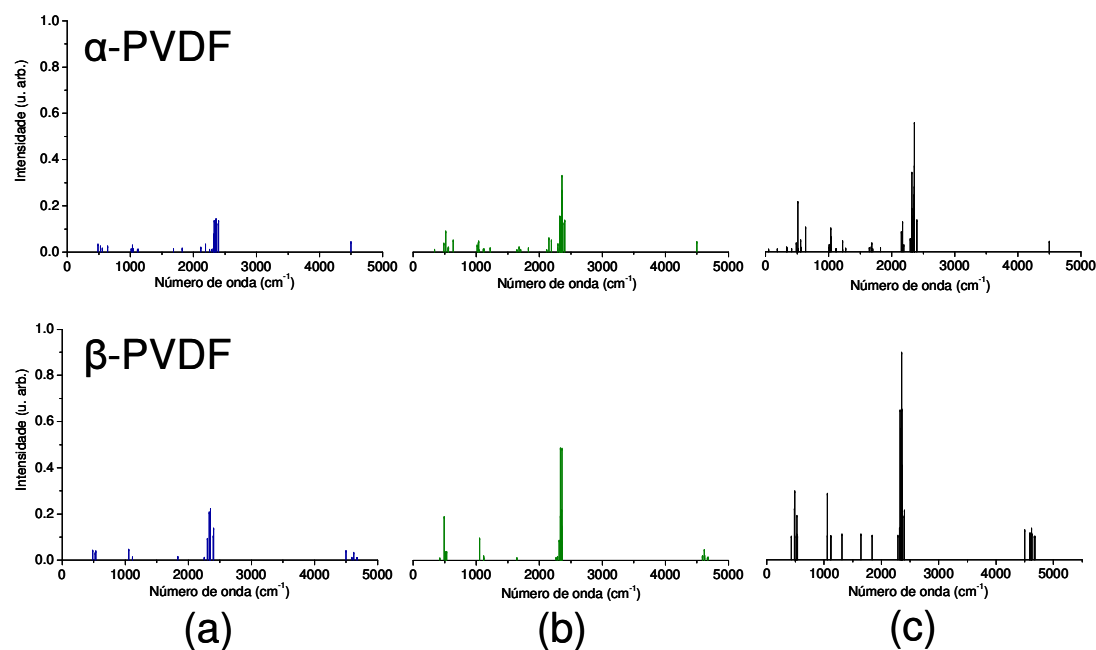


Figura 6.22: Espectros de vibração no infravermelho calculados para cadeias isoladas de α -PVDF (em cima) e β -PVDF (em baixo) sem defeito com 5 monómeros (a), 10 monómeros (b) e 20 monómeros (c).

vibracional entre os vários monómeros resulta em bandas espectrais cuja frequência depende do comprimento da cadeia. Em terceiro lugar, a intensidade dos picos de absorção aumenta com comprimento da cadeia.

Visto que a concordância entre os espectros do PVDF calculados e obtidos experimentalmente melhora com o aumento do comprimento da cadeia [183], apresentaremos a partir daqui, somente os resultados calculados para cadeias com 20 monómeros.

Uma amostra de PVDF apresenta geralmente regiões com diferentes conformações. O espectro de infravermelho deverá exibir bandas de vibração molecular de todas essas conformações. A atribuição de uma banda de absorção de infravermelho a uma conformação específica é baseada na análise vibracional normal de cadeias sem defeito. Contudo, a presença de uma determinada percentagem de monómeros invertidos nas cadeias do polímero, pode gerar interferências espectrais.

Um estudo mais aprofundado do efeito de defeitos cabeça-à-cabeça e de cauda-à-cauda no espectro de infravermelho do PVDF foi obtido por nós, realizando uma análise dos modos de vibração normal de cadeias isoladas de PVDF com as conformações *alfa* e *beta*.

Para se obter um quadro de referência consistente e de confiança, calculámos

primeiro o espectro de infravermelho de uma cadeia de PVDF sem defeito (ver figura 6.23). Comparando ambos os espectros podemos facilmente distinguir as

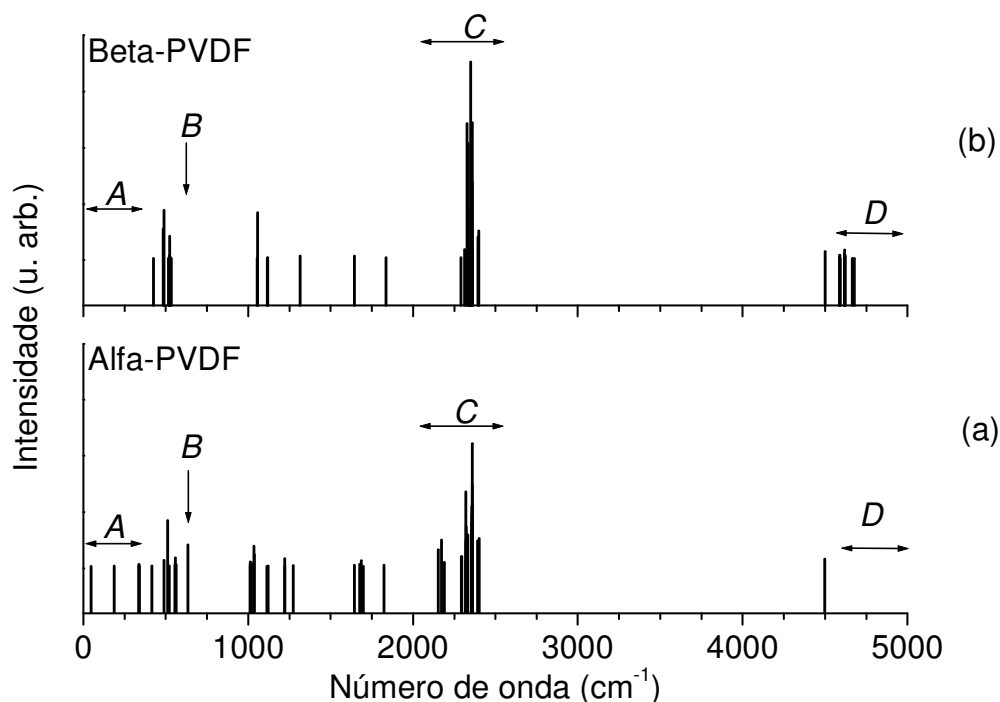


Figura 6.23: Espectros de vibração no infravermelho calculados para cadeias isoladas de PVDF, com 20 monómeros sem defeito, com conformação *alfa* (a) e *beta* (b).

conformações *alfa* e *beta*. O espectro calculado para o α -PVDF tem vários picos na região que se estende até 340 cm^{-1} (região A), um pico situado a 635 cm^{-1} (região B), duas bandas na região entre 2000 a 2500 cm^{-1} (região C) e nenhum pico na região entre 4500 a 5000 cm^{-1} (região D), enquanto que a cadeia de β -PVDF não tem nenhum pico na região A e B, tem uma única banda na região C e diversos picos na região D.

No entanto, atribuir os picos das regiões A e B à conformação *alfa* e aos picos da região D à conformação *beta* pode ser enganador. Como pode ser visto na figura 6.24, a presença de monómeros invertidos em cadeias de PVDF com as conformações *alfa* e *beta* pode mudar completamente a interpretação daqueles picos. De facto, os picos na região D que parecem ser característicos de cadeias com a conformação *beta* estão também presentes nos espectros de infravermelho calculados para cadeias *alfa* com um ou mais monómeros invertidos. Além disso, o pico com a frequência de 635 cm^{-1} (região B) relacionado previamente com a conformação *alfa* pode também estar presente no espectro de uma cadeia com

conformação *beta* com um único monómero invertido no centro desta cadeia.

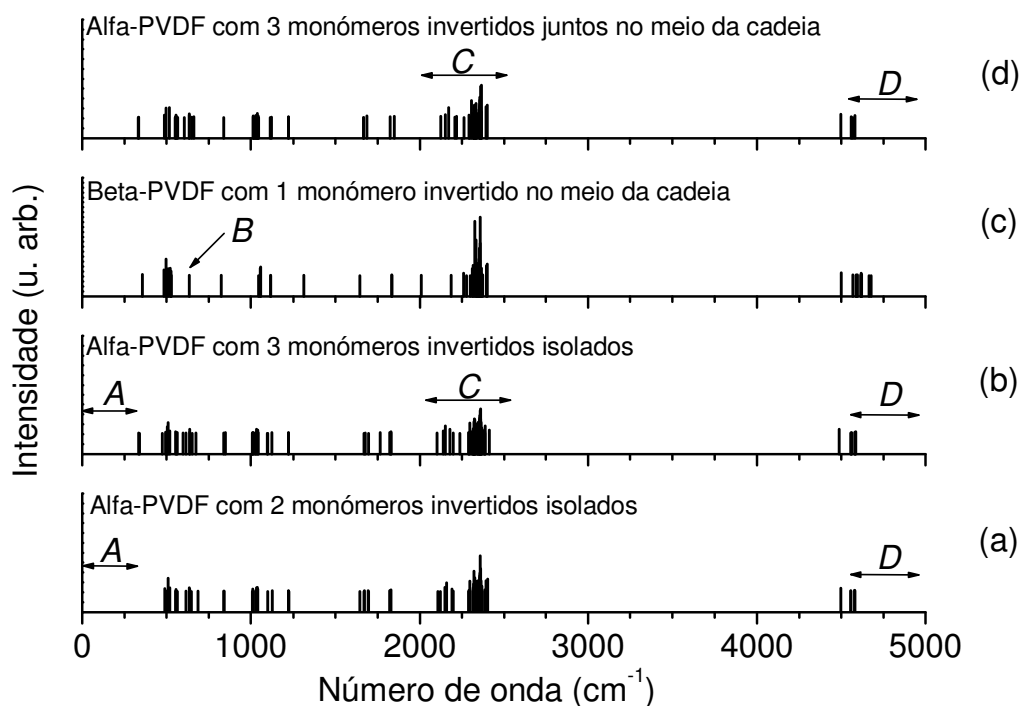


Figura 6.24: Espectros de vibração de infravermelho calculados para as seguintes cadeias: (a) α -PVDF com 2 monómeros invertidos isolados; (b) α -PVDF com 3 monómeros invertidos isolados; (c) β -PVDF com 1 único monómero invertido no meio da cadeia; (d) α -PVDF com uma sequência de 3 monómeros invertidos no meio da cadeia.

A presença de monómeros invertidos é facilmente identificada nos espectros de infravermelho calculados para as cadeias α - e β -PVDF pelo aparecimento de novos picos na região que se estende desde 820 a 850 cm^{-1} (ver figura 6.25), correspondentes ao modo de vibração do balançar (*rocking*) do CH_2 do defeito cauda-à-cauda. Além disso, o número de novos picos nesta região é igual ao número de defeitos cauda-à-cauda, independentemente do tipo de conformação molecular.

A presença de defeitos intrínsecos, dá também origem a um desdobramento do pico associado à cadeia sem defeito situado entre 1820 e 1860 cm^{-1} em dois ou mais picos distintos (ver figura 6.26). O espaçamento entre os picos resultantes desse desdobramento está relacionado com a distância entre os defeitos cabeça-à-cabeça e cauda-à-cauda. Estes resultados sugerem que um defeito cabeça-à-cabeça será seguido imediatamente por um defeito do tipo cauda-à-cauda se o espaçamento entre os picos adjacentes for menor que 15 cm^{-1} . Além disso, o pico localizado a

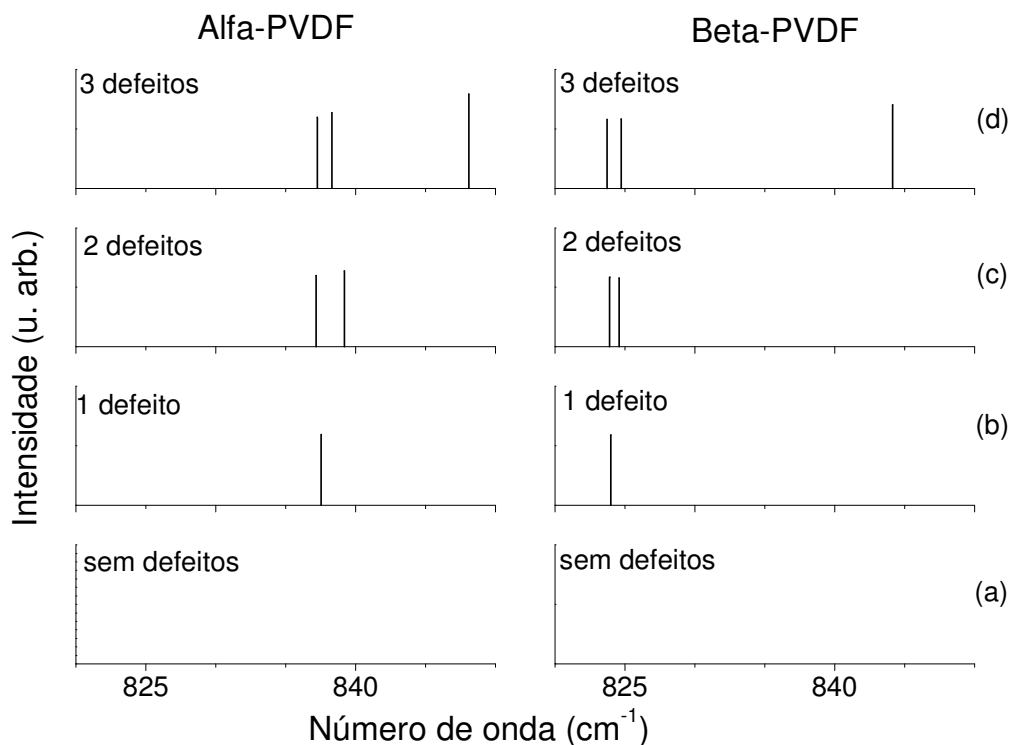


Figura 6.25: Espectros de vibração de infravermelho calculados para a região de número de onda entre 820 e 850 cm^{-1} para cadeias de α -PVDF (lado esquerdo) e de β -PVDF (lado direito): sem monómeros invertidos (a) e com 1 a 3 monómeros invertidos isolados (b-d). Cada monómero invertido isolado corresponde a um defeito cabeça-à-cabeça e cauda-à-cauda.

1313 cm^{-1} , que parece ser característico das cadeias com conformação *beta*, não sofre desdobramento devido à presença dos defeitos intrínsecos.

A comparação entre os espectros de infravermelho calculados para as cadeias α - e β -PVDF com e sem defeitos intrínsecos permitiu-nos identificar outros picos que estão associados com a localização do defeito na cadeia.

Os números de onda calculados pelo método CNDO para os picos associados aos defeitos intrínsecos são substancialmente diferentes das bandas de infravermelho localizadas a 1450, 1320 – 1340 e 678 cm^{-1} obtidas experimentalmente para amostras de PVDF comercial e identificadas por Kobayashi como estando associadas a defeitos [181]. A comparação entre as frequências de vibração calculadas pelo método CNDO e os valores obtidos experimentalmente sugere que as primeiras estão sobrestimadas, como já tinha sido constatado por outros autores [13, 186]. Isto está de acordo com o resultado bem conhecido do método CNDO que sobrestima as constantes da força por um factor de 2 a 3 [142, 187]. Apesar dos valores

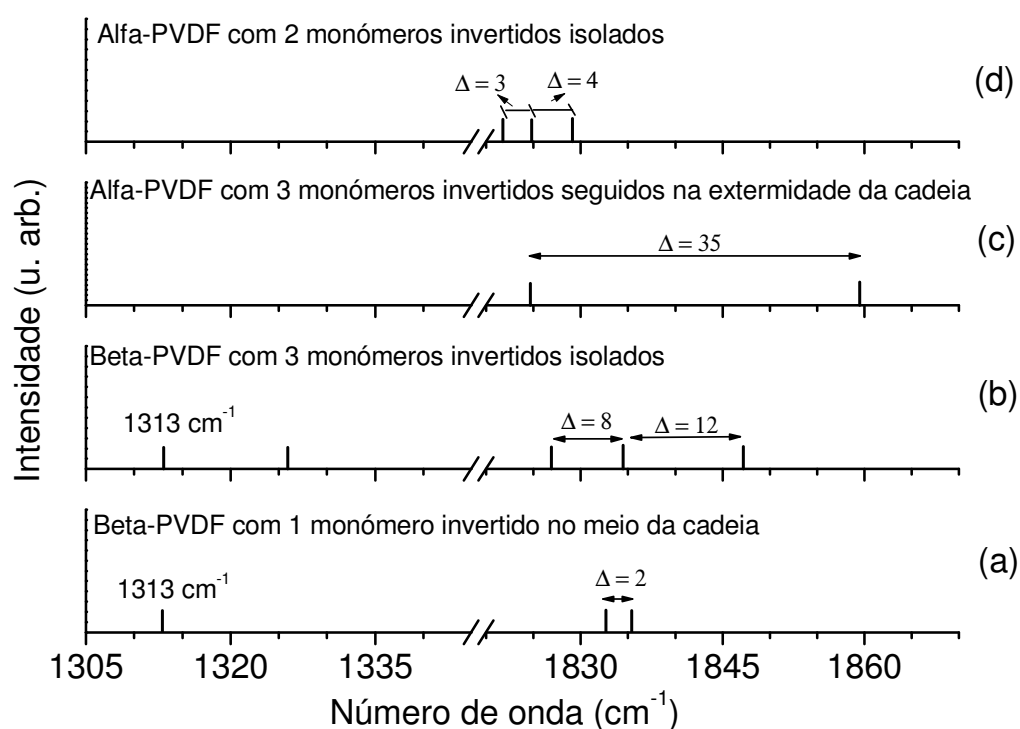


Figura 6.26: Espectros de vibração de infravermelho calculados para a região de número de onda entre $1305 - 1345 \text{ cm}^{-1}$ e $1820 - 1870 \text{ cm}^{-1}$ para as seguintes cadeias: (a) β -PVDF com 1 único monómero invertido no meio da cadeia; (b) β -PVDF com 3 monómeros invertidos isolados; (c) α -PVDF com uma sequência de 3 monómeros invertidos na extremidade da cadeia; (d) α -PVDF com 2 monómeros invertidos isolados. A unidade de distância entre dois picos, Δ , é cm^{-1} .

absolutos das frequências de vibração calculados por este método podem não ser correctos, esperamos que as tendências previstas para o α - e β -PVDF sejam de confiança.

Os nossos cálculos indicam claramente que cadeias poliméricas com defeitos cabeça-à-cabeça e cauda-à-cauda são responsáveis pelo aparecimento de novas frequências de absorção nos espectros de infravermelho, bem como o desvio, desdobramento e desaparecimento de outras frequências de absorção. Por isso, a interpretação do espectro de infravermelho de uma dada amostra de PVDF não é linear.

Para se avaliar a influência da concentração e localização dos defeitos intrínsecos nos espectros experimentais de infravermelho do PVDF, são necessários cálculos adicionais sobre o efeito desses defeitos nas frequências normais de vibração e intensidade dos picos nos sistemas cristalinos do PVDF com diferentes

conformações que não serão apresentados nesta Tese.

6.5 Conclusões

Neste capítulo, estudámos a relação entre a estrutura molecular e as propriedades do PVDF com diferentes conformações. Os nossos resultados sugerem que o momento dipolar eléctrico e a polarizabilidade eléctrica média por monómero variam com o comprimento da cadeia de forma oposta para as conformações *alfa* e *beta*, sendo esse efeito maior para o momento dipolar. Os nossos cálculos sugerem uma diminuição do momento dipolar por monómero com o aumento do número de monómeros invertidos, sendo este efeito maior para o β -PVDF. A polarizabilidade média das cadeias α - e β -PVDF não parece sofrer grande alteração com a presença de monómeros invertidos. A localização dos mesmos na cadeia não afecta significativamente nem o momento dipolar nem a polarizabilidade da cadeia.

Estudámos, também, as modificações estruturais das cadeias de β -PVDF induzidas pela aplicação de campos eléctricos. Os principais efeitos previstos foram a flexão da cadeia e a reorientação dos dipolos CF_2 e CH_2 quando o ângulo entre o campo eléctrico aplicado e o momento dipolar da cadeia é inferior a 90° , sendo estes efeitos mais pronunciados quando o campo aplicado é perpendicular ao momento dipolar e ao eixo molecular da cadeia. Caso contrário ocorre uma distorção da cadeia. Os nossos resultados sugerem, também, que a presença de defeitos intrínsecos, do tipo monómeros invertidos, leva ao aparecimento de uma menor flexão da cadeia e à reorientação dos dipolos CF_2 e CH_2 apenas nos segmentos sem esses defeitos, se o campo eléctrico não for suficientemente intenso. Considerámos também o estiramento das cadeias de α -PVDF com, ou seguidas, pela aplicação do campo eléctrico. O estiramento é responsável pela transformação das cadeias com conformação *alfa* em cadeias com as ligações $C-C$ em *zig-zag* e o campo eléctrico é responsável pela reorientação dos dipolos CF_2 e CH_2 e por pequenos rearranjos estruturais. Os resultados teóricos sugerem que a transformação da conformação *alfa* em *beta*, pode também ser conseguida sem estiramento mecânico, quando é usado um campo eléctrico suficientemente forte. A presença de defeitos intrínsecos nas cadeias α -PVDF, do tipo monómeros invertidos, leva ao aparecimento de diferentes segmentos dipolares, separados por dobras nas ligações CF_2-CF_2 e CH_2-CH_2 , quando os campos eléctricos aplicados são elevados.

Estudámos, ainda, os efeitos de defeitos intrínsecos nos espectros de infravermelho de cadeias de PVDF com conformações *alfa* e *beta*. Os nossos resultados sugerem que a presença de tais defeitos dá origem ao aparecimento de novos picos, bem como ao desvio, desdobraimento e desaparecimento de picos que já existiam em cadeias sem defeito. Consequentemente, necessitamos de ser cautelosos

na interpretação do espectro de infravermelho de uma dada amostra de PVDF, visto que a atribuição de um pico de absorção à frequência de vibração calculada para uma dada conformação não é linear. É provável que muitas vezes os desdobramentos dos picos de infravermelho observados experimentalmente possam, de facto, ser devidos à presença de defeitos nas cadeias e não à presença de diferentes conformações na amostra. Apesar de não considerarmos o valor absoluto das frequências de vibração calculadas pelo método CNDO como correcto, o método permite ter confiança nas linhas de tendência observadas, que poderão servir de guia na interpretação dos resultados experimentais.

Podemos melhorar quantitativamente os resultados calculados se substituirmos os parâmetros normalmente usados para o método CNDO (obtidos por ajuste aos resultados do método de Hartree-Fock) por outros determinados por comparação com os resultados experimentais. Os resultados destes cálculos quânticos podem ser incorporados num modelo de *poling* do PVDF à escala mesoscópica que permitirá responder a muitas questões levantadas na interpretação de resultados experimentais de piezoelectricidade, nomeadamente no que diz respeito aos mecanismos físicos envolvidos no estiramento mecânico do α -PVDF para o transformar na conformação β e ao efeito da aplicação de um campo eléctrico para otimizar as propriedades piezoeléctricas deste polímero.

Capítulo 7

Perspectivas de trabalho futuro

A extensão e variedade de processos que ocorrem em materiais orgânicos e biológicos, e que determinam as suas propriedades, são enormes. Nesta Tese, apenas focámos a nossa atenção no estudo de alguns processos fundamentais envolvidos na electrónica molecular, quer à escala molecular quer à escala mesoscópica. O trabalho futuro deverá assentar em duas vertentes: por um lado deverá prosseguir-se com o estudo à escala molecular de outros processos importantes, quer em contextos biológicos quer em contextos tecnológicos; por outro lado é importante estudar os processos electroactivos à escala mesoscópica em dispositivos electrónicos e optoelectrónicos com estruturas moleculares complexas e com multi-componentes.

7.1 Processos à escala molecular

O método de dinâmica molecular quântica usado nesta Tese, que permite o estudo da dinâmica molecular sem necessidade de se definir previamente potenciais interatómicos, é ideal para o estudo de processos dinâmicos que ocorrem em sistemas biológicos, como é o caso da transferência de prótons nas interacções entre transmissores e receptores de sinal eléctrico, variações estruturais significativas resultantes da transferência electrónica, quer em processos foto-induzidos quer em reacções químicas enzimáticas, bem como alguns dos processos moleculares envolvidos na fotossíntese. Este método é igualmente importante na determinação das modificações estruturais induzidas nesses sistemas pela ponta de prova do microscópio electrónico de efeito de túnel (*Scanning Tunnelling Microscope*) e avaliar se esse microscópio é capaz de detectar a posição e a estrutura das moléculas biológicas, bem como a sua condutividade eléctrica intrínseca.

Para além dos processos electrónicos envolvendo os materiais orgânicos estu-

dados nesta Tese, cálculos de dinâmica molecular quântica autocoerentes também são importantes para o estudo de processos electromecânicos em interruptores moleculares, processos de formação de excitações intramoleculares e intermoleculares que ocorrem em sistemas orgânicos, resultantes da absorção de luz, e processos de separação de carga provocados pela aplicação de um campo eléctrico. O método é ainda útil no estudo dos possíveis mecanismos de iniciação à falha de isolamento eléctrico em polímeros isoladores, resultantes de um processo de transferência electrónica. Neste caso é necessário utilizar um método de dinâmica molecular quântica que utilize ondas planas em vez de bases localizadas, pois estes materiais têm afinidade electrónica negativa e, conseqüentemente, os electrões injectados deverão ficar localizados entre as moléculas poliméricas.

7.2 Processos à escala mesoscópica

Na tentativa de se desenvolver experimentalmente díodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) mais eficientes, tornou-se claro que a utilização conjunta de diferentes materiais orgânicos e o arranjo molecular em cada um desses materiais tem um grande impacto na injeção, transporte e recombinação de carga nesses dispositivos e, conseqüentemente, na sua eficiência. Estes mesmos factores também afectam a eficiência de dispositivos do tipo transistores orgânicos e células fotovoltaicas orgânicas, tendo em conta que na sua arquitectura é utilizada uma camada orgânica com uma mesoestrutura idêntica à dos OLEDs. Para que as simulações computacionais possam ser usadas para se prever o efeito de mesoestruturas complexas na eficiência destes dispositivos, é necessário o desenvolvimento de modelos menos simplistas, que incluam novos processos e a mistura de diferentes materiais orgânicos.

Uma das primeiras alterações no modelo computacional de simulação do funcionamento de díodos orgânicos emissores de luz deverá ter em conta a assimetria da arquitectura do dispositivo junto aos eléctrodos. No caso do ânodo, há que ter em conta a existência de uma camada de material orgânico (por exemplo, o PEDOT/PSS) enquanto que junto do cátodo é usual utilizar-se uma camada de um material inorgânico (por exemplo, o LiF), que têm como objectivo facilitar o processo de injeção de carga, mas que podem constituir uma fonte de dopagem não controlada da componente orgânica activa. Assim, a taxa de injeção dos electrões e das lacunas nas moléculas orgânicas junto às interfaces com os eléctrodos deve passar a ser dependente da barreira de energia efectiva, que por sua

vez vai depender das propriedades moleculares do material orgânico, do trabalho de extração do eléctrodo e das características físicas da interface (distância da molécula ao eléctrodo e a existência de impurezas).

As alterações no modelo de funcionamento de díodos orgânicos emissores de luz passa ainda pela inclusão da probabilidade de formação de excitações intramoleculares e intermoleculares, da mobilidade desses excitações durante o seu tempo de vida, da competição entre os processos de separação de carga, emissão radiativa e decaimento não radiativo, bem como identificar as direcções dos fotões emitidos.

Ao nível da mesoestrutura da componente activa, as modificações a introduzir passam pela construção de arranjos moleculares tridimensionais, formados por multicamadas de diferentes materiais orgânicos, mistura de dois ou mais materiais orgânicos com diferentes composições, dimensão da separação de fases e alinhamento das moléculas em cada fase, bem como compósitos entre materiais orgânicos e inorgânicos.

Estas alterações permitirão a criação de modelos para a simulação dos processos electrónicos que ocorrem à escala mesoscópica em transístores emissores de luz, fotodíodos e células fotovoltaicas. A principal modificação que é necessária introduzir para se simular o funcionamento dos transístores reside no cálculo do campo eléctrico não uniforme no interior da camada orgânica, devido às diferenças na arquitectura destes dispositivos relativamente aos dispositivos estudados nesta Tese. A substituição do processo de injeção de cargas bipolares em díodos emissores de luz por um processo de formação de excitações no interior da camada orgânica, resultante da absorção da luz, deverá ser a principal alteração necessária para se poder simular o funcionamento das células fotovoltaicas.

Para o estudo do efeito de processos intermoleculares na condutibilidade eléctrica do ADN e na deformação mecânica do PVDF, induzida pela aplicação de campo eléctricos, será necessário a criação de novos modelos à escala mesoscópica envolvendo estes materiais.

Referências

- [1] <http://electronics.howstuffworks.com/oled6.htm>.
- [2] <http://people.bath.ac.uk/pysabw/research/organics/organic.htm>.
- [3] <http://www.aml.t.u.tokyo.ac.jp/research.html>.
- [4] T. Mirfakhrai, J. D. W. Madden, and R. H. Baughman. Polymer artificial muscles. *Materials Today*, 10(4):30–38, 2007.
- [5] V. Bhalla, R. P. Bajpai, and L. M. Bharadwaj. Dna electronics - dna and electronics seem to be two different things, but a series of events has highlighted the unusual ability of dna to form electronic components. *Embo Reports*, 4(5):442–445, 2003.
- [6] <http://www.ualg.pt/cbme/bios/cbme.html>.
- [7] R. Car and M. Parrinello. Unifield approach for molecular dynamics and density-functional theory. *Physical Review Letters*, 55(22):2471–2474, 1985.
- [8] D. K. Remler and P. A. Madden. Molecular dynamics without effective potentials via the car-parrinello approach. *Molecular Physics*, 70(6):921–966, 1990.
- [9] J.A. Pople and D.L. Beveridge. *Approximate Molecular Orbital Theory*. McGraw-Hill, New York, 1970.
- [10] E. Lindholm and S. Lundqvist. Semiempirical mo methods, deduced from density functional theory. *Physica Scripta*, 32(3):220–224, 1985.
- [11] Robert G. Parr and Weitao Yang. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [12] M. M. D. Ramos. *Theory of processes at surfaces and interfaces*. PhD thesis, 1992.
- [13] D.S. Wallace. *Electron-lattice coupling in conjugated polymers*. PhD thesis, University of Oxford, 1989.
- [14] D. Wallace, A. M. Stoneham, A. Testa, A. H. Harker, and M. M. D. Ramos. A new approach to the quantum modeling of biochemicals. *Molecular Simulation*, 9(6):385–400, 1993.

- [15] M. M. D. Ramos, A. M. Stoneham, and A. P. Sutton. Aluminum polyimide adhesion. *Acta Metallurgica Et Materialia*, 41(7):2105–2111, 1993.
- [16] M. M. D. Ramos. Can stm be used to image molecules on surfaces. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 5(18):2843–2848, 1993.
- [17] D. S. Wallace, A. M. Stoneham, W. Hayes, A. J. Fisher, and A. Testa. Theory of defects in conducting polymers .2. application to polyacetylene. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 3(22):3905–3920, 1991.
- [18] M. M. D. Ramos, A. P. Sutton, and A. M. Stoneham. Effects of the stm tip on adsorbate image. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 3:S127–S131, 1991.
- [19] M. M. D. Ramos, A. M. Stoneham, and A. P. Sutton. The effect of the stm tip on si(100) reconstructed surfaces. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 5(18):2849–2858, 1993.
- [20] M. M. D. Ramos, A. M. Stoneham, and A. P. Sutton. Electronic processes at interfaces involving conducting polymers. *Synthetic Metals*, 67(1-3):137–140, 1994.
- [21] M. M. D. Ramos and J. P. P. Almeida. Theoretical study of charge-induced defects at metal/polymer interface. *Computational Materials Science*, 10(1-4):184–187, 1998.
- [22] A. Messiah. *Mécanique Quantique*. Dunod, Paris, 1964.
- [23] A. W. Atkins. *Molecular Quantum Mechanics*. Oxford University Press, Oxford, 3^a edição edition, 1997.
- [24] M. Born and J. R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457, 1927.
- [25] Martin Karplus and Richard N. Porter. *Atoms and Molecules*. W. A. Nen-jamin, Inc., New York, 1970.
- [26] J. Singh. *Quantum Mechanics: Fundamentals and Applications to Technology*. John Wiley and Sons, New York, 1997.
- [27] J. C. Slater. *Quantum Theory of Molecules and Solids*. McGraw-Hill, New York, 1963.
- [28] J. C. Slater. Note on hartree’s method. *Phys. Rew*, 35:210–211, 1930.
- [29] J. A. Pople and R. K. Nesbet. Self-consistent orbitals for radicals. *Journal of Chemical Physics*, 22(3):571–572, 1954.
- [30] E. Merzbacher. *Quantum Mechanics*. John Wiley and Sons, New York, 1970.

- [31] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Macmillan Publishing Co., New York, 1982.
- [32] G. Arfken. *Mathematical Methods for Physicists*. Academic Press, New York, 1985.
- [33] L. Salem. *Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*. W. A. Benjamin Inc., Reading, 1972.
- [34] V. Fock. *Z. Physik*, 61:126–148, 1930.
- [35] D. R. Hartree. *Proc. Cambridge Phil Soc.*, 24:89, 1928.
- [36] H. F. Schaefer. *The Electronic Structure of Atoms and Molecules*. Addison-Wesley, Reading, 1972.
- [37] J. C. Slater. The electronic structure of atoms - the hartree-fock method and correlation. *Reviews of Modern Physics*, 35(3):484, 1963.
- [38] C. C. J. Roothaan. New developments in molecular orbital theory. *Reviews of Modern Physics*, 23(2):69–89, 1951.
- [39] G. G. Hall. The molecular orbital theory of chemical valency .viii. a method of calculating ionization potentials. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 205(1083):541–552, 1951.
- [40] J. C. Slater. Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36:57–64, 1930.
- [41] R. McWeeny and B. T. Sutcliffe. *Methods of Molecular Quantum Mechanics*. Academic Press, London, 1969.
- [42] J. N. Murrell and Alan John Harget. *Semi-empirical self-consistent-field molecular orbital theory of molecules*. Wiley-Interscience,, London, 1972.
- [43] J. A. Pople, D. P. Santry, and G. A. Segal. Approximate self-consistent molecular orbital theory .i. invariant procedures. *Journal of Chemical Physics*, 43(10P2):S129–S135, 1965.
- [44] J. A. Pople and G. A. Segal. Approximate self-consistent molecular orbital theory .ii. calculations with complete neglect of differential overlap. *Journal of Chemical Physics*, 43(10P2):S136–S151, 1965.
- [45] H. Haken. *Quantum Field Theory of Solids*. North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1976.
- [46] <http://www.hyper.com/>.
- [47] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1990.

- [48] L. Verlet. Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, 159(1):98–103, 1967.
- [49] Victor M. S. Gil. *Introdução a Estruturas de Átomos e Moléculas*. Universidade de Aveiro, 2^a edition, 1977.
- [50] T. A. Kaplan. The chemical potential. *Journal of Statistical Physics*, 122(6):1237–1260, 2006.
- [51] N. W. Ashchroff and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College, Philadelphia, 1976.
- [52] Robert S. Mulliken. A new electroaffinity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities. *The Journal of Chemical Physics*, 2(11):782–793, 1934.
- [53] L. Landau and E. Lifshitz. *Mecânica Quântica: Teoria não relativista*. Mir, Moscovo, 1985.
- [54] H. C. Ohanian. *Principles of Quantum Mechanics*. Prentice Hall, New Jersey, 1993.
- [55] R. S. Mulliken. Electronic population analysis on lcao-mo molecular wave functions.i. *Journal of Chemical Physics*, 23(10):1833–1840, 1955.
- [56] R. S. Mulliken. Criteria for the construction of good self-consistent-field molecular orbital wave functions, and the significance of lcao-mo population analysis. *Journal of Chemical Physics*, 36(12):3428–3439, 1962.
- [57] Alan Hinchliffe. *Ab Initio Determination of Molecular Properties*. Adam Hilger, Bristol, 1986.
- [58] Bansi D. Malhotra. *Handbook of Polymers in electronics*. Rapra Technology Limited, 2002.
- [59] F. Mandl and G. Shaw. *Quantum Field Theory*. Wiley, Chichester, England, 1984.
- [60] P. A. M. Dirac. *The Principles of Quantum Mechanics*. Clarendon Press, Oxford, 4^a edição edition, 1991.
- [61] L.I. Schiff. *Quantum Mechanics*. McGraw-Hill, Singapore, 1968.
- [62] Jack L. Koenig. *Spectroscopy of Polymers*. Cleveland, OH, USA, 1999.
- [63] S. J. Martin, G. L. B. Verschoor, M. A. Webster, and A. B. Walker. The internal electric field distribution in bilayer organic light emitting diodes. *Organic Electronics*, 3(3-4):129–141, 2002.

- [64] J. Staudigel, M. Stossel, F. Steuber, and J. Simmerer. A quantitative numerical model of multilayer vapor-deposited organic light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 86(7):3895–3910, 1999.
- [65] C. D. J. Blades and A. B. Walker. Simulation of organic light-emitting diodes. *Synthetic Metals*, 111:335–340, 2000.
- [66] P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith. Device model for single carrier organic diodes. *Journal of Applied Physics*, 82(12):6319–6325, 1997.
- [67] E. Tutis, M. N. Bussac, B. Masenelli, M. Carrard, and L. Zuppiroli. Numerical model for organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 89(1):430–439, 2001.
- [68] E. Tutis, D. Berner, and L. Zuppiroli. Internal electric field and charge distribution in multilayer organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 93(8):4594–4602, 2003.
- [69] H. Bassler. Charge transport in disordered organic photoconductors - a monte-carlo simulation study. *Physica Status Solidi B-Basic Research*, 175(1):15–56, 1993.
- [70] M. M. D. Ramos and A. M. Stoneham. Mesoscopic modelling of charge evolution in conducting polymers. *Computational Materials Science*, 17(2-4):260–264, 2000.
- [71] A. M. Stoneham, M. M. D. Ramos, A. M. Almeida, H. M. G. Correia, R. M. Ribeiro, H. Ness, and A. J. Fisher. Understanding electron flow in conducting polymer films: injection, mobility, recombination and mesostructure. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 14(42):9877–9898, 2002.
- [72] A. M. Almeida, M. M. D. Ramos, and H. G. Correia. Charge mobility in conjugated polymer molecules. *Computational Materials Science*, 27(1-2):128–132, 2003.
- [73] L. P. Candeias, F. C. Grozema, G. Padmanaban, S. Ramakrishnan, L. D. A. Siebbeles, and J. M. Warman. Positive charge carriers on isolated chains of meh-ppv with broken conjugation: Optical absorption and mobility. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(7):1554–1558, 2003.
- [74] B. G. Sumpter, P. Kumar, A. Mehta, M. D. Barnes, W. A. Shelton, and R. J. Harrison. Computational study of the structure, dynamics, and photophysical properties of conjugated polymers and oligomers under nanoscale confinement. *Journal of Physical Chemistry B*, 109(16):7671–7685, 2005.
- [75] C. Joachim, J. K. Gimzewski, and A. Aviram. Electronics using hybrid-molecular and mono-molecular devices. *Nature*, 408(6812):541–548, 2000.

- [76] H. W. Fink and C. Schonberger. Electrical conduction through dna molecules. *Nature*, 398(6726):407–410, 1999.
- [77] A. Y. Kasumov, M. Kociak, S. Gueron, B. Reulet, V. T. Volkov, D. V. Klimov, and H. Bouchiat. Proximity-induced superconductivity in dna. *Science*, 291(5502):280–282, 2001.
- [78] R. S. Snart. The electrical properties and stability of dna to uv radiation and aromatic hydrocarbons. *Biopolymers*, 12(7):1493–1503, 1973.
- [79] D. Porath, A. Bezryadin, S. de Vries, and C. Dekker. Direct measurement of electrical transport through dna molecules. *Nature*, 403(6770):635–638, 2000.
- [80] L. T. Cai, H. Tabata, and T. Kawai. Probing electrical properties of oriented dna by conducting atomic force microscopy. *Nanotechnology*, 12(3):211–216, 2001.
- [81] K. H. Yoo, D. H. Ha, J. O. Lee, J. W. Park, J. Kim, J. J. Kim, H. Y. Lee, T. Kawai, and H. Y. Choi. Electrical conduction through poly(da)-poly(dt) and poly(dg)-poly(dc) dna molecules. *Physical Review Letters*, 8719(19), 2001.
- [82] P. J. de Pablo, F. Moreno-Herrero, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, P. Herrero, A. M. Baro, P. Ordejon, J. M. Soler, and E. Artacho. Absence of dc-conductivity in lambda-dna. *Physical Review Letters*, 85(23):4992–4995, 2000.
- [83] A. J. Storm, J. van Noort, S. de Vries, and C. Dekker. Insulating behavior for dna molecules between nanoelectrodes at the 100 nm length scale. *Applied Physics Letters*, 79(23):3881–3883, 2001.
- [84] Y. Zhang, R. H. Austin, J. Kraeft, E. C. Cox, and N. P. Ong. Insulating behavior of lambda-dna on the micron scale. *Physical Review Letters*, 89(19), 2002.
- [85] D. G. Lidzey, S. F. Alvarado, P. F. Seidler, A. Bleyer, and D. D. C. Bradley. Electroluminescence from a soluble poly(p-phenylenevinylene) derivative generated using a scanning tunneling microscope. *Applied Physics Letters*, 71(14):2008–2010, 1997.
- [86] J. L. Bredas. Conjugated polymers and oligomers - designing novel materials using a quantum-chemical approach. *Advanced Materials*, 7(3):263–274, 1995.
- [87] M. M. D. Ramos and A. M. Almeida. Charge-induced defects in polyphenylene-vinylene (ppv). *Vacuum*, 64(2):99–104, 2001.

- [88] A. M. Almeida and M. M. D. Ramos. The effect of variable chain length on the electronic properties of electroluminescent polymers. *Synthetic Metals*, 122(1):165–167, 2001.
- [89] Rjom Hoofman, M. P. de Haas, L. D. A. Siebbeles, and J. M. Warman. Highly mobile electrons and holes on isolated chains of the semiconducting polymer poly(phenylenevinylene). *Nature*, 392(6671):54–56, 1998.
- [90] P. L. Burn, A. B. Holmes, A. Kraft, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. H. Friend, and R. W. Gymer. Chemical tuning of electroluminescent copolymers to improve emission efficiencies and allow patterning. *Nature*, 356(6364):47–49, 1992.
- [91] D. S. Wallace, A. M. Stoneham, W. Hayes, A. J. Fisher, and A. H. Harker. Theory of defects in conducting polymers .1. theoretical principles and simple applications. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 3(22):3879–3903, 1991.
- [92] J. Reichert, R. Ochs, D. Beckmann, H. B. Weber, M. Mayor, and H. von Lohneysen. Driving current through single organic molecules. *Physical Review Letters*, 88(17), 2002.
- [93] A. Kadyshevitch and R. Naaman. Photoelectron transmission through organized organic thin-films. *Physical Review Letters*, 74(17):3443–3446, 1995.
- [94] M. P. Samanta, W. Tian, S. Datta, J. I. Henderson, and C. P. Kubiak. Electronic conduction through organic molecules. *Physical Review B*, 53(12):R7626–R7629, 1996.
- [95] A. Schnurpfeil, B. Song, and M. Albrecht. An ab initio non-equilibrium green function approach to charge transport: Dithiolethine. *Chinese Physics Letters*, 23(3):689–692, 2006.
- [96] M. M. D. Ramos and J. P. P. Almeida. Atomistic modelling of interfacial bonding at metal/polymer interface. *Journal of Materials Processing Technology*, 93:147–150, 1999.
- [97] R. G. Endres, D. L. Cox, and R. R. P. Singh. Colloquium: The quest for high-conductance dna. *Reviews of Modern Physics*, 76(1):195–214, 2004.
- [98] S. O. Kelley, E. M. Boon, J. K. Barton, N. M. Jackson, and M. G. Hill. Single-base mismatch detection based on charge transduction through dna. *Nucleic Acids Research*, 27(24):4830–4837, 1999.
- [99] T. G. Drummond, M. G. Hill, and J. K. Barton. Electrochemical dna sensors. *Nature Biotechnology*, 21(10):1192–1199, 2003.
- [100] C. Nogues, S. R. Cohen, S. Daube, N. Apter, and R. Naaman. Sequence dependence of charge transport properties of dna. *Journal of Physical Chemistry B*, 110(18):8910–8913, 2006.

- [101] A. V. Malyshev. Dna double helices for single molecule electronics. *Physical Review Letters*, 98(9), 2007.
- [102] M. Taniguchi and T. Kawai. Dna electronics. *Physica E-Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, 33(1):1–12, 2006.
- [103] W. Saenger. *Principles of Nucleic Acid Structure*. Springer, New York, 1984.
- [104] M. S. Xu, S. Tsukamoto, S. Ishida, M. Kitamura, Y. Arakawa, R. G. Endres, and M. Shimoda. Conductance of single thiolated poly(gc)-poly(gc) dna molecules. *Applied Physics Letters*, 87(8), 2005.
- [105] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, Inc., 6th edition, 1986.
- [106] J. S. Blakemore. *Solid State Physics*. Press Syndicate of the University of Cambridge, 2th edition, 1985.
- [107] Robert C. Weast, Melvin J. Astle, and William H. Beyer. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, Inc., Florida, 68th edition, 1987.
- [108] H. Cohen, C. Nogues, R. Naaman, and D. Porath. Direct measurement of electrical transport through single dna molecules of complex sequence. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(33):11589–11593, 2005.
- [109] S. G. Ray, S. S. Daube, and R. Naaman. On the capturing of low-energy electrons by dna. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(1):15–19, 2005.
- [110] S. S. Wesolowski, M. L. Leininger, P. N. Pentchev, and H. F. Schaefer. Electron affinities of the dna and rna bases. *Journal of the American Chemical Society*, 123(17):4023–4028, 2001.
- [111] A. A. Voityuk, J. Jortner, M. Bixon, and N. Rosch. Energetics of hole transfer in dna. *Chemical Physics Letters*, 324(5-6):430–434, 2000.
- [112] N. Russo, M. Toscano, and A. Grand. Theoretical determination of electron affinity and ionization potential of dna and rna bases. *Journal of Computational Chemistry*, 21(14):1243–1250, 2000.
- [113] E. S. Chen and E. C. M. Chen. The negative ion states of molecules: Adenine and guanine. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 289(2):421–426, 2001.
- [114] D. Hennig, E. B. Starikov, J. F. R. Archilla, and F. Palmero. Charge transport in poly(dg)-poly(dc) and poly(da)-poly(dt) dna polymers. *Journal of Biological Physics*, 30(3):227–238, 2004.

- [115] K. Dedachi, T. Natsume, T. Nakatsu, Y. Ishikawa, and N. Kurita. Charge transfer in single- and double-strand dnas: Theoretical analysis based on molecular orbital method. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106(15):3270–3277, 2006.
- [116] E. Macia and S. Roche. Backbone-induced effects in the charge transport efficiency of synthetic dna molecules. *Nanotechnology*, 17(12):3002–3007, 2006.
- [117] N. Kurita and K. Kobayashi. Density functional mo calculation for stacked dna base-pairs with backbones. *Computers and Chemistry*, 24(3-4):351–357, 2000.
- [118] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. Light-emitting-diodes based on conjugated polymers. *Nature*, 347(6293):539–541, 1990.
- [119] R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. Dos Santos, J. L. Bredas, M. Logdlund, and W. R. Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397(6715):121–128, 1999.
- [120] N. Tessler, N. T. Harrison, and R. H. Friend. High peak brightness polymer light-emitting diodes. *Advanced Materials*, 10(1):64–68, 1998.
- [121] Niyazi Serdar Sariciftci. Plastic photovoltaic devices. *Materials Today*, 7(9):36–40, 2004.
- [122] M. Redecker, D. D. C. Bradley, M. Inbasekaran, and E. P. Woo. Mobility enhancement through homogeneous nematic alignment of a liquid-crystalline polyfluorene. *Applied Physics Letters*, 74(10):1400–1402, 1999.
- [123] A. B. Walker, A. Kambili, and S. J. Martin. Electrical transport modelling in organic electroluminescent devices (vol 14, pg 9825, 2002). *Journal of Physics-Condensed Matter*, 14(47):9825–9876, 2002.
- [124] M. M. D. Ramos, A. M. Almeida, H. M. G. Correia, R. M. Ribeiro, and A. M. Stoneham. Effect of molecular properties on the performance of polymer light-emitting diodes. *Applied Surface Science*, 238(1-4):438–443, 2004.
- [125] S. J. Martin, A. Kambili, and A. B. Walker. Temperature and field dependence of the mobility of highly ordered conjugated polymer films. *Physical Review B*, 67(16), 2003.
- [126] M. M. D. Ramos, A. M. Almeida, J. P. M. Carneiro, and A. M. Stoneham. Atomistic and mesoscopic modelling of electric charge evolution in polymers. In G. Damamme, editor, *4th International Conference on Electric Charges*

- in Non-Conductive Materials - CSC'4*, pages 108–115, Tours - França, 2001. Suplemento da revista Le Vide: science, technique et applications.
- [127] A. M. Stoneham and M. M. D. Ramos. Mesoscopic modelling of conducting and semiconducting polymers. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 13(10):2411–2424, 2001.
- [128] B. K. Crone, P. S. Davids, I. H. Campbell, and D. L. Smith. Device model investigation of bilayer organic light emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 87(4):1974–1982, 2000.
- [129] E. J. Samuelsen and J. Mardalen. *Handbook of organic conductive molecules and polymers*, volume 3. Wiley, Chichester, UK, 1997.
- [130] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Langeveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, 401(6754):685–688, 1999.
- [131] C. Y. Yang, F. Hide, M. A. Diaz-Garcia, A. J. Heeger, and Y. Cao. Microstructure of thin films of photoluminescent semiconducting polymers. *Polymer*, 39(11):2299–2304, 1998.
- [132] J. Kim, J. Lee, C. W. Han, N. Y. Lee, and I. J. Chung. Effect of thermal annealing on the lifetime of polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 82(24):4238–4240, 2003.
- [133] T. G. Bjorklund, S. H. Lim, and C. J. Bardeen. Use of picosecond fluorescence dynamics as an indicator of exciton motion in conjugated polymers: Dependence on chemical structure and temperature. *Journal of Physical Chemistry B*, 105(48):11970–11977, 2001.
- [134] M. M. D. Ramos, H. M. G. Correia, and H. Carmo. The influence of material density on bipolar charge transport in polymer-based electronic applications. *Advanced Materials Forum Iii, Pts 1 and 2*, 514-516:882–886, 2006.
- [135] Ricardo M. Ribeiro, Marta M. D. Ramos, A. M. Almeida, Helena M. G. Correia, Jaime Silva, and A. M. Stoneham. Mesoscopic study of the electronic properties of thin polymer films. In B. D. Weaver, M. O. Manasreh, C. Jagadish, and S. Zollner, editors, *Materials Research Society-MRS 2002 Fall Meeting*, volume 744, pages 549–554, Boston, Estados Unidos da América, 2002. Mat. Res. Soc. Symp. Proc.
- [136] J. C. Scott, S. Ramos, and G. G. Malliaras. Transient space-charge-limited current measurements of mobility in a luminescent polymer. *Journal of Imaging Science and Technology*, 43(3):233–236, 1999.

- [137] J. C. Scott, P. J. Brock, J. R. Salem, S. Ramos, G. G. Malliaras, S. A. Carter, and L. Bozano. Charge transport processes in organic light-emitting devices. *Synthetic Metals*, 111:289–293, 2000.
- [138] M. M. D. Ramos and H. M. G. Correia. Modelling the effects of mesostructure on electronic applications of polymer thin layers. *Thin Solid Films*, 495(1-2):394–397, 2006.
- [139] C. Tanase, P. W. M. Blom, and D. M. de Leeuw. Origin of the enhanced space-charge-limited current in poly(p-phenylene vinylene). *Physical Review B*, 70(19):193202, 2004.
- [140] W. F. Pasveer, J. Cottaar, C. Tanase, R. Coehoorn, P. A. Bobbert, P. W. M. Blom, D. M. de Leeuw, and M. A. J. Michels. Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers. *Physical Review Letters*, 94(20):206601, 2005.
- [141] M. M. D. Ramos and H. M. G. Correia. Effects of electric field and charge distribution on nanoelectronic processes involving conducting polymers. *Materials Science and Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 26(5-7):1002–1006, 2006.
- [142] Martin Pope and Charles E. Swenberg. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. Oxford University Press, 1999.
- [143] J. M. Shaw and P. F. Seidler. Organic electronics: Introduction. *Ibm Journal of Research and Development*, 45(1):3–9, 2001.
- [144] T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, and J.R. Reynolds. *Handbook of conducting polymers*. Marcel Dekker, Inc., New York, 1997.
- [145] H. Bässler. Excitons in conjugated polymers. In N. Sariciftci, editor, *Primary Photo excitations in conjugated Polymers: Molecular Exciton Versus semiconductor Band Model*. World Scientific, Singapore, 1997.
- [146] S. Guha, J. D. Rice, Y. T. Yau, C. M. Martin, M. Chandrasekhar, H. R. Chandrasekhar, R. Guentner, P. S. de Freitas, and U. Scherf. Temperature-dependent photoluminescence of organic semiconductors with varying backbone conformation. *Physical Review B*, 67(12), 2003.
- [147] S. F. Lim, R. H. Friend, I. D. Rees, J. Li, Y. G. Ma, K. Robinson, A. B. Holmes, E. Hennebicq, D. Beljonne, and F. Cacialli. Suppression of green emission in a new class of blue-emitting polyfluorene copolymers with twisted biphenyl moieties. *Advanced Functional Materials*, 15(6):981–988, 2005.
- [148] D. Beljonne, J. Cornil, R. Silbey, P. Millie, and J. L. Bredas. Interchain interactions in conjugated materials: The exciton model versus the supermolecular approach. *Journal of Chemical Physics*, 112(10):4749–4758, 2000.

- [149] G. Zheng, S. J. Clark, S. Brand, and R. A. Abram. First-principles studies of the structural and electronic properties of poly-para-phenylene vinylene. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 16(47):8609–8620, 2004.
- [150] D. Chen, M. J. Winokur, M. A. Masse, and F. E. Karasz. Structural phases of sodium-doped polyparaphenylene vinylene. *Physical Review B*, 41(10):6759–6767, 1990.
- [151] J. Cornil, D. Beljonne, J. P. Calbert, and J. L. Bredas. Interchain interactions in organic pi-conjugated materials: Impact on electronic structure, optical response, and charge transport. *Advanced Materials*, 13(14):1053–1067, 2001.
- [152] H. Sixl. Electronic structures of conjugated polydiacetylene oligomer molecules. In D. Bloor, editor, *Polydiacetylene*, pages 240–245. Nijhoff, Amsterdam, 1984.
- [153] M. Wohlgenannt and Z. V. Vardeny. Spin-dependent exciton formation rates in pi-conjugated materials. *Journal of Physics-Condensed Matter*, 15(3):R83–R107, 2003.
- [154] S. H. Lim, T. G. Bjorklund, and C. J. Bardeen. Temperature-dependent exciton dynamics in poly(p-phenylene vinylene) measured by femtosecond transient spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 342(5-6):555–562, 2001.
- [155] G. Mao, J. E. Fischer, F. E. Karasz, and M. J. Winokur. Nonplanarity and ring torsion in poly(p-phenylene vinylene) - a neutron-diffraction study. *Journal of Chemical Physics*, 98(1):712–716, 1993.
- [156] H. Kawai. Piezoelectricity of poly (vinylidene fluoride). *Japanese Journal of Applied Physics*, 8(7):975–976, 1969.
- [157] A. J. Lovinger. Poly(vinylidene fluoride). In D. C. Bassett, editor, *Development in Crystalline Polymers*, pages 195–273. London, 1982.
- [158] H. S. Nalwa. Recent developments in ferroelectric polymers. *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, C31(4):341–432, 1993.
- [159] E. Fukada. History and recent progress in piezoelectric polymers. *Ieee Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, 47(6):1277–1290, 2000.
- [160] S. Hurmila, H. Stubb, J. Pitkanen, K. Lahdenpera, A. Penttinen, V. Suorsa, and A. Tauriainen. Ultrasonic transducers using pvdf. *Ferroelectrics*, 115(4):267–278, 1991.

- [161] F. S. Foster, E. A. Harasiewicz, and M. D. Sherar. A history of medical and biological imaging with polyvinylidene fluoride (pvdf) transducers. *Ieee Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, 47(6):1363–1371, 2000.
- [162] G. R. Harris, R. C. Preston, and A. S. DeReggi. The impact of piezoelectric pvdf on medical ultrasound exposure measurements, standards, and regulations. *Ieee Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control*, 47(6):1321–1335, 2000.
- [163] T. Furukawa. Ferroelectric properties of vinylidene fluoride copolymers. *Phase Transitions*, 18(3-4):143–211, 1989.
- [164] R. Gregorio and M. Cestari. Effect of crystallization temperature on the crystalline phase content and morphology of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 32(5):859–870, 1994.
- [165] H. Dveyaharon, T. J. Sluckin, P. L. Taylor, and A. J. Hopfinger. Kink propagation as a model for poling in poly(vinylidene fluoride). *Physical Review B*, 21(8):3700–3707, 1980.
- [166] R. E. Cais and J. M. Kometani. Synthesis and two-dimensional f-19 nmr of highly atactic poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, 18(6):1354–1357, 1985.
- [167] E. Giannetti. Semi-crystalline fluorinated polymers. *Polymer International*, 50(1):10–26, 2001.
- [168] L. Solymar and D. Walsh. *Lectures on the Electrical Properties of Materials*. Oxford University Press, Oxford, 4th edition, 1989.
- [169] R. G. Kepler. Piezoelectricity, pyroelectricity, and ferroelectricity in organic materials. *Annual Review of Physical Chemistry*, 29:497–518, 1978.
- [170] S. M. Nakhmanson, M. B. Nardelli, and J. Bernholc. Collective polarization effects in beta-polyvinylidene fluoride and its copolymers with tri- and tetrafluoroethylene. *Physical Review B*, 72(11), 2005.
- [171] J. Bernholc, W. Lu, S. M. Nakhmanson, P. H. Hahn, V. Meunier, M. B. Nardelli, and W. G. Schmidt. Atomic scale design of nanostructures. *Molecular Physics*, 105(2-3):147–156, 2007.
- [172] Z. Y. Wang, H. Q. Fan, K. H. Su, and Z. Y. Wen. Structure and piezoelectric properties of poly(vinylidene fluoride) studied by density functional theory. *Polymer*, 47(23):7988–7996, 2006.
- [173] B. Hilczer and J. Kulek. The effect of dielectric heterogeneity on the pyroelectric response of pvdf. *Ieee Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 5(1):45–50, 1998.

- [174] T. Boccaccio, A. Bottino, G. Capannelli, and P. Piaggio. Characterization of pvdf membranes by vibrational spectroscopy. *Journal of Membrane Science*, 210(2):315–329, 2002.
- [175] Y. Bormashenko, R. Pogreb, O. Stanevsky, and E. Bormashenko. Vibrational spectrum of pvdf and its interpretation. *Polymer Testing*, 23(7):791–796, 2004.
- [176] S. Lanceros-Mendez, J. F. Mano, A. M. Costa, and V. H. Schmidt. Ftir and dsc studies of mechanically deformed beta-pvdf films. *Journal of Macromolecular Science-Physics*, B40(3-4):517–527, 2001.
- [177] A. Salimi and A. A. Yousefi. Ftir studies of beta-phase crystal formation in stretched pvdf films. *Polymer Testing*, 22(6):699–704, 2003.
- [178] H. S. Virk, P. S. Chandi, and A. K. Srivastava. Physical and chemical changes induced by 70 mev carbon ions in polyvinylidene difluoride (pvdf) polymer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 183(3-4):329–336, 2001.
- [179] S. Enomoto, Y. Kawai, and M. Sugita. Infrared spectrum of poly(vinylidene fluoride). *Journal of Polymer Science Part: A2-Polymer Physics*, 6:861–868, 1968.
- [180] L. Torrisi and R. Percolla. Ion beam processing of polyvinylidene fluoride. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 117(4):387–391, 1996.
- [181] M. Kobayashi, K. Tashiro, and H. Tadokoro. Molecular vibrations of 3 crystal forms of poly(vinylidene fluoride). *Macromolecules*, 8(2):158–171, 1975.
- [182] E. R. Wilson, J. C. Decius, and P. C. Cross. *Molecular Vibrations*. McGraw Hill, New York, 1955.
- [183] J. C. Li, C. L. Wang, W. L. Zhong, P. L. Zhang, Q. H. Wang, and J. F. Webb. Vibrational mode analysis of beta-phase poly(vinylidene fluoride). *Applied Physics Letters*, 81(12):2223–2225, 2002.
- [184] C. L. Wang, J. C. Li, W. L. Zhong, P. L. Zhang, and Q. H. Wang. Ir vibrational modes of pvdf chains. *Synthetic Metals*, 135(1-3):469–470, 2003.
- [185] N. J. Ramer, T. Marrone, and K. A. Stiso. Structure and vibrational frequency determination for alpha-poly(vinylidene fluoride) using density-functional theory. *Polymer*, 47(20):7160–7165, 2006.
- [186] D. M. Seeger, C. Korzeniewski, and W. Kowalchuk. Evaluation of vibrational force-fields derived by using semiempirical and abinitio methods. *Journal of Physical Chemistry*, 95(18):6871–6879, 1991.

- [187] J. Sadley. *Semi-empirical Methods in Quantum Chemistry*. Ellis Horwood, Chischester, 1985.