



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

JECONIAS ROCHA GUIMARÃES

**Análise da Potencialidade a Condução do BDT Através da Densidade
Eletrônica de
Estados via Tight Binding e
Desenvolvimento de Software (B3J).**

Belém – PA

2007



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

JECONIAS ROCHA GUIMARÃES

**Análise da Potencialidade a Condução do BDT Através da Densidade
Eletrônica de
Estados via Tight Binding e
Desenvolvimento de Software (B3J).**

Dissertação apresentada ao Programa de pós graduação
em Física para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Jordan Del Nero

Belém – PA

2007

JECONIAS ROCHA GUIMARÃES

**Análise da Potencialidade a Condução do BDT Através da Densidade
Eletrônica de
Estados via Tight Binding e
Desenvolvimento de Software (B3J).**

Julgado em: ____ / ____ / ____

Conceito: _____

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Jordan Del Nero

Departamento de Física / UFPA

Orientador

Prof^a. Dr^a. Maria Cristina dos Santos

Instituto de Física da USP

Prof. Dr. Van Sérgio Alves

Departamento de Física / UFPA

Aos meus pais.

Agradecimentos

Ao Professor Jordan Del Nero.

Ao Professor Bernardo Laks pela sua importante colaboração.

Aos professores: Sérgio Vizeu, Marcelo, Silvana Perez, Petrus e ao professor Van Sérgio.

A grande amiga Suzan Sousa de Vasconcelos pela fundamental contribuição.

Aos meus amigos Marcos Alan e Denile, pela colaboração.

Aos meus amigos de Santarém que tiveram importante participação: Járlesson Gama Amazonas, Fábio Alex dos Santos, Lucio Alan Pires da costa, Leandro dos Santos Ribeiro pelo incentivo ao longo desses dois anos.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho nos propomos a fazer um estudo acerca da potencialidade de condução eletrônica no polímero BDT (1,3-benzoditiol 4H-ciclopenta[2,1-b:3,4b']). O estudo usual de polímeros conjugados é feito de modo a obter sua densidade de estados com diversos tipos e níveis de dopagem. O método de Huckel é o mais utilizado e se baseia na separabilidade das ligações sigma e pi que é possível quando a molécula estudada é plana. Os polímeros conjugados são em sua maioria planos e estão inseridos nesta aproximação. O monômero do BDT apresenta sua geometria fora do plano por apresentar ligações com orbitais sp³. Para contornar esse problema foi desenvolvido o programa B3J, que considera todos os orbitais de valência (s, px, py e pz).

O programa B3J calcula a densidade de estados de sistemas poliméricos. O estudo das bandas do BDT foi feito com este software. Calculamos a densidade de estados do sistema neutro e com diversos níveis de dopagem, com distribuição aleatória e ordenada dos defeitos, dopagem do tipo n e do tipo p. O comportamento do quadrado do coeficiente da expansão da função de onda foi obtido para polímeros de até 20 monômeros. Estes cálculos foram obtidos com geometrias dos métodos AM1 e PM3.

Obtivemos os espectros de absorção de oligômeros a fim de inferir seu comportamento para um polímero. Foram utilizados cálculos de otimização de geometria através dos métodos semi-empíricos AM1 e PM3 e ZINDO/S e o método DFT.

Em outro objetivo desta monografia há o estudo do aproveitamento de tetrâmeros de BDT como dispositivos eletrônicos. Tais oligômeros foram otimizados em diversos valores de potencial elétrico, com a inserção em suas cadeias de moléculas doadoras e aceitadoras para induzir um aumento no momento de dipolo da mesma.

Abstract

In this work we studied the potentiality of the polymer BDT (1,3-benzodithiole 4H-ciclopenta[2,1-b:3,4b']) to become a conducting polymer. Ground state conformations and the electronic structure have been calculated through quantum chemical methods in order to obtain the density of electronic states. The presence of several types of conformational defects and the variation of doping level has been considered. One of the most used theories to study the doping effects on conjugated polymers is the Huckel method. It is based on the separability of the sigma and pi bonds of planar molecules. BDT oligomers are not planar molecules and an extended Huckel method that includes all the atomic valence functions has been used. An original computation code, the B3J program, has been developed for this purpose.

Simulations of the absorption spectrum in the UV-visible-near IR region have been performed as well.

Program B3J calculates the density of states of polymeric systems. The band structure of BDT was obtained with this software. We calculated the density of states of the neutral system and doped systems including several doping levels and both random and uniform distribution of defects. The square of the coefficients expansion of the wave function was obtained for polymers including up to 20 monomers. For these calculations we used geometries calculated by AM1 and PM3 quantum chemical methods.

Finally, we studied the asymmetry of the charge separation induced by the presence of an external static electrical field in BDT oligomers suitably substituted by electron acceptor/donor species. The results are consistent with a transistor-like behavior of neutral and charged molecules.

Conteúdo

Agradecimentos	v
Resumo	vi
Abstract	vii
Conteúdo	viii
Lista de Figuras	xii
Lista de tabelas	xxii
1 Introdução	1
2 Método do NFC de cálculo de autovalor e construção do hamiltoniano de um polímero	14
NFC.....	14
Referencias.....	24
3 Resultados	25
Oligômeros Neutros AM1.....	26
Oligômeros com carga -2 AM1.....	27
Oligômeros com carga +2 AM1.....	29
Oligômeros Neutros PM3.....	30
Oligômeros com carga -2 PM3.....	32
Oligômeros com carga +2 PM3.....	33
Resultados com o método DFT(6-31G, B3LYP).....	35
Densidade de Estados.....	38

Resultados AM1.....	39
Distribuição ordenada de Defeitos	
(bipólarons com carga-2) configuração paralela.....	39
Distribuição Ordenada de Defeitos (bipólarons com carga-2)	
Configuração antiparalela.....	42
Distribuição Ordenado defeitos (bipólarons com carga+2)	
Configuração Paralela.....	45
Distribuição Ordenada de defeitos (bipólarons com carga +2)	
Configuração antiparalela.....	47
Resultados PM3.....	50
Configuração Antiparalela.....	50
Resultados com bipólarons de carga -2.....	51
Resultados com bipólarons com carga +2.....	54
Configuração Paralela PM3.....	56
Resultados com bipólarons com carga -2.....	57
Resultados com bipólarons com carga +2.....	60
Quadrado do coeficiente da função de onda.....	61
AM1 paralelo(bipólaron de carga-2).....	61
AM1 paralelo(bipólarons de carga+2).....	63
AM1 antiparalelo (bipólarons de carga-2).....	64
AM1 antiparalelo (bipólarons de carga+2).....	65
Resultados com distribuição aleatória de defeitos.....	66
Paralelos AM1 (bipólarons de carga -2).....	66
Paralelos AM1 (bipólarons com carga +2).....	68
Antiparalelos AM1 (bipólarons com carga -2).....	69
Antiparalelos AM1 (bipólaron com carga +2).....	71
Coeficiente da função de onda para distribuições aleatórias.....	72
Resultados com configuração paralela obtidos via AM1 e dopados com bipólarons de carga-2.....	73
Resultados com configuração paralela obtidos via AM1 e dopados com bipólarons de carga+2.....	74

Resultados com configuração antiparalela obtidos via AM1 e dopados com bipólarons de carga-2.....	76
Resultados com configuração antiparalela obtidos via AM1 e dopados com bipólarons de carga+2.....	77
Referencias.....	79
4 Modelagem do dispositivos baseado em oligômero do BDT.....	80
Com carga nula.....	80
Com carga +2.....	82
Com carga -2.....	83
Espectros de absorção.....	84
5 Conclusões.....	86
Apêndice A: Métodos	
Quânticos.....	108
Aproximação de Hartree-Fock.....	89
Notação para integrais de dois elétrons.....	89
Minimização da energia.....	90
Método LCAO ou Proposta de Roothan.....	91
Método DFT.....	92
Teoremas do DFT.....	93
Equação de Khom-Sham e o potencial efetivo.....	94
Estados Excitados.....	96
Funções de Base.....	97
Conjunto de Base Double Zeta 4-31G.....	100
Métodos semi empíricos.....	100
Método de Huckel.....	101
Referencias.....	103

Apêndice B: Tabelas de transição para os espectros de

absorção	104
Oligômeros de carga nula AM1.....	104
Oligômeros com carga -2 AM1.....	106
Oligômeros com carga +2 AM1.....	110
Oligômeros neutros PM3.....	113
Oligômeros com carga -2 PM3.....	115
Oligômeros com carga +2 PM3.....	118
Tabelas com as transições dos espectros obtidos via AM1/ZINDOS/CI para os dispositivos baseados no BDT.....	120

Apêndice C: Dispositivos

Eletrônicos

usuais	122
Diodo.....	122
Transistor.....	124
Regiões de operação do MOSFET.....	127
Referencias.....	128

Apêndice D: Produções

científicas	129
--------------------------	-----

Lista de Figuras

1.1 Curva da condutividade pelo nível de dopagem, retirada do artigo de Heeger et. Al [2].2	
1.2 Esquema do trans-poliacetileno(a) e do cis-poliacetileno (b), com alternância entre ligações duplas e simples ligações.....2	2
1.3 Alguns polímeros conjugados: (a) polifenileno, (b) politiofeno, (c) polifurano, (d) polipirrol.....3,4	3,4
1.4 Devido ao estado fundamental degenerado do poliacetileno (a) e (b) é possível a formação do defeito tipo sóliton (c), que fica confinado entre as duas conformações possíveis de mesma energia.....4	4
1.5 Bandas para um sólido: Em (a) temos um comportamento isolante, em (b) o comportamento metálico.....6	6
1.6 Sólitons formados entre as bandas de valência e de condução, onde temos em (a) sóliton neutro, em (b) sóliton positivo e (c) sóliton negativo.....6	6
1.7 Formas aromática (a) e (b) quinóide para o politiofeno.....7	7
1.8 Esquema das bandas de valência e de condução com defeitos do tipo pólaron positivo (a) e negativo (b).....7	7
1.9 Bipólarons positivos (a) e bipólarons negativos (b).....8	8
1.10 Defeito do tipo pólaron no politiofeno. Onde a forma aromática (com menor energia) se liga com a forma quinóide e forma um sólition positivo. Como a forma quinóide possui maior energia esta cria um anti-sóliton e retorna a forma aromática.....8	8
1.11 Defeito do tipo bipólaron. Onde ocorre a presença de dois pares de sólitons carregados.....8	8
1.12 Densidade de estados para o poliacetileno, de um estado neutro (a) até um estado com 7.2% de defeitos(d) obtido no artigo de Lavarda, Galvão e Laks [10].....9	9
1.13 Monômero do BDT.....10	10
2.1 Curva do determinante de uma matriz para vários valores de λ15	15

2.2 Gráfico de quantidade de autovalor menor que λ por autovalor.....	15
2.3 Esquema do Hamiltoniano de um monômero.....	16
2.4 Esquema do Hamiltoniano de um polímero.....	17
2.5 Esquema da matriz total.....	20
3.1 Configurações antiparalela (a) e paralela (b) para o BDT.....	25
3.2 Espectro de absorção do BDT com conformação antiparalela, com carga nula. Com (1) monômero, (2) Dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método AM1+ZINDO/CIS.....	26
3.3 Espectro de absorção do BDT com conformação paralela, com carga nula. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método AM1+ZINDO/S.....	27
3.4 Espectro de absorção do BDT com conformação antiparalela, com carga -2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método AM1+ZINDO/S.....	28
3.5 Espectro de absorção do BDT com conformação paralela, com carga -2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método AM1+ZINDO/S.....	29
3.6 Espectro de absorção do BDT com conformação antiparalela, com carga +2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método AM1+ZINDO/S.....	30
3.7 Espectro de absorção do BDT com conformação paralela, com carga +2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método AM1+ZINDO/S.....	30
3.8 Espectro de absorção do BDT com conformação antiparalela, com carga nula. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método PM3+ZINDO/S.....	31
3.9 Espectro de absorção do BDT com conformação paralela, com carga nula. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método PM3+ZINDO/S.....	32

3.10 Espectro de absorção do BDT com conformação antiparalela, com carga -2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método PM3+ZINDO/S.....	33
3.11 Espectro de absorção do BDT com conformação paralela, com carga -2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método PM3+ZINDO/S.....	33
3.12 Espectro de absorção do BDT com conformação antiparalela, com carga +2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método PM3+ZINDO/S.....	34
3.13 Espectro de absorção do BDT com conformação paralela, com carga +2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método PM3+ZINDO/S.....	34
3.14 Espectro de absorção do BDT com carga nula, Onde (1), (2), (3), (4) e (5) indicam monômero, dímetro, trímero, tetrâmero e pentamero.....	35
3.15 Possível configuração para o trímero.....	36
3.16 Representação de orbitais ortogonais no mesmo plano. Nesta situação o overlap é nulo.....	38
3.17 Representação de orbitais ortogonais fora do plano. Nesta situação o overlap não é nulo entre estes orbitais.....	39
3.18 Densidade de Estados do BDT para sistema neutro com configuração paralela. Obtido via AM1.....	40
3.19 Intervalo de Energia em torno do gap na Densidade de Estados do BDT para sistema neutro com configuração paralela. A seta indica o HOPO igual a -9eV, gap em torno de 1eV. Obtido via AM1.....	40
3.20 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado negativamente com 3% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOPO igual a -8,5eV, gap em torno de 0,2 eV. Obtido via AM1.....	41
3.21 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado negativamente com 6% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOPO igual a -8,5 eV. Obtido via AM1. Valor do gap reduzido para 0,2 eV.....	41

3.22 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado negativamente com 10% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOMO igual a -8,5eV. Obtido via AM1. Valor do gap reduzido para 0,2 eV.....	42
3.23 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado negativamente com 16% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOMO igual a -8,5 eV. Obtido via AM1. Valor do gap reduzido para 0,2 eV.....	42
3.24 Densidade de Estados do BDT para sistema neutro com configuração antiparalela. Obtido via AM1.....	43
3.25 Densidade de Estados do BDT para sistema neutro com configuração antiparalela, região próxima ao gap ampliada. Obtido via AM1. A seta indica o HOPO igual a -8,1 eV, gap em torno de 1 eV.....	43
3.26 Densidade de Estados do BDT para sistema 1% dopado com configuração antiparalela. Obtido via AM1. Com fechamento de gap. A seta indica um valor do HOPO em torno de -8.1eV.....	44
3.27 Densidade de Estados do BDT para sistema 3% dopado com configuração antiparalela. Obtido via AM1. A seta indica o HOPO em torno de -8,2 eV. Gap de 0,1eV.....	44
3.28 Densidade de Estados do BDT para sistema 5% dopado com configuração antiparalela. Obtido via AM1. Gap de 0,2 eV.....	45
3.29 Densidade de Estados do BDT para sistema 8% dopado com configuração antiparalela. Obtido via AM1. Fechamento de gap. Nível HOPO (indicado na seta) igual a -8,2 eV.....	45
3.30 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado positivamente com 3% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOPO igual a -9 eV. Obtido via AM1. Com fechamento de gap.....	46
3.31 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado positivamente com 6% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOPO igual a -9 eV. Obtido via AM1.....	46
3.32 : Densidade de Estados do BDT para sistema dopado positivamente com 9% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOPO igual a -9,1 eV. Obtido via AM1.....	47

3.33 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado positivamente com 16% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOPO igual a -9,1eV. Obtido via AM1.....	47
3.34 Densidade de Estados do BDT para sistema 1% dopado positivamente com configuração antiparalela. A seta indica o HOMO igual a -8,1 eV. Obtido via AM1. Com fechamento de gap.....	48
3.35 Densidade de Estados do BDT para sistema 3% dopado positivamente com configuração antiparalela. A seta indica o HOPO igual a -8,1 eV. Obtido via AM1. Com fechamento de gap.....	48
3.36 Densidade de Estados do BDT para sistema 5% dopado positivamente com configuração antiparalela. A seta indica o HOPO igual a -8,1 eV. Obtido via AM1. Com fechamento de gap.....	49
3.37 Densidade de Estados do BDT para sistema 8% dopado positivamente com configuração antiparalela. A seta indica o HOPO igual a -8,2 eV. Obtido via AM1. Com fechamento de gap.....	49
3.38 Densidade de Estados do BDT para sistema 10% dopado positivamente com configuração antiparalela. Obtido via AM1. Com gap de 0,1 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,2 eV.....	50
3.39 Densidade de Estados do BDT para sistema neutro com configuração antiparalela. Obtido via PM3.....	51
3.40 Densidade de Estados do BDT para sistema neutro com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,3 eV, gap em torno de 0,9 eV.....	51
3.41 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado 1% com carga negativa com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,3 eV.....	52
3.42 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado 3% com carga negativa com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a 8,3 eV.....	52
3.43 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado 5% com carga negativa com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,3 eV.....	53
3.44 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado 7% com carga negativa com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,3 eV.....	53

3.45 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado 10% com carga negativa com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,3 eV.....	54
3.46 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado com carga positiva 1% com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,3 eV.....	54
3.47 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado com carga positiva 3% com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual -8,3 eV.....	55
3.48 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado com carga positiva 5% com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a-8,3 eV.....	55
3.49 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado com carga positiva 7% com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual -8,3 eV.....	56
3.50 Densidade de Estados do BDT para sistema dopado com carga positiva 10% com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,3.....	56
3.51 Densidade de Estados do BDT com conformação paralela com geometria obtida via PM3.....	57
3.52 Densidade de estados do BDT puro mostrando apenas a região próxima ao gap. A seta indica o HOPO igual a -8,9 eV.....	57
3.53 Densidade de estados do BDT dopado com carga negativa (3%), com geometria obtida via PM3. Defeitos distribuídos ordenadamente. Com energia de gap em torno de 0,1 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,4 eV.....	58
3.54 Densidade de estados do BDT dopado com carga negativa (6%), com geometria obtida via PM3. Defeitos distribuídos ordenadamente. Com energia de gap em torno de 0,1 eV. A seta indica o HOPO igual a-8,4 eV.....	58
3.55 Densidade de estados do BDT dopado com carga negativa (9%), com geometria obtida via PM3. Defeitos distribuídos ordenadamente. Com energia de gap em torno de 0,1 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,4 eV.....	59
3.56 Densidade de estados do BDT dopado com carga negativa (16%), com geometria obtida via PM3. Defeitos distribuídos ordenadamente. Com energia de gap em torno de 0,1 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,4 eV.....	59
3.57 Densidade de estados do BDT dopado com carga positiva com (3%) de defeitos, com geometria obtida via PM3, redução de gap para 0,4 eV. A seta indica o HOPO com valor igual a -8,8 eV.....	60

3.58 Densidade de estados do BDT dopado com carga positiva com (6%) de defeitos, com geometria obtida via PM3, redução de gap para 0,4 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,8 eV.....	60
3.59 Densidade de estados do BDT dopado com carga positiva com (9%) de defeitos, com geometria obtida via PM3, redução de gap para 0,4 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,8 eV.....	61
3.60 Densidade de estados do BDT dopado com carga positiva com (16%) de defeitos, com geometria obtida via PM3, redução de gap para 0,4 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,8 eV.....	61
3.61 Densidade de Estados com 24 monômeros. Conformação paralela obtido via AM1. Dopado com 5% de defeitos. A seta indica o HOPO igual a -8,5 eV.....	62
3.62 Quadrado do coeficiente da função de onda do nível -8,5 eV indicado na figura 3.61. Para o polímero do BDT com 5% de dopagem (carga-2).....	62
3.63 Densidade de Estados com 24 monômeros. Conformação paralela obtido via AM1. Dopado com 5% de cargas positivas. A seta indica o HOPO igual a -9 eV.....	63
3.64 Quadrado do coeficiente da função de onda do nível -9 eV indicado na figura 3.63. Para o polímero do BDT com 5% de dopagem (carga+2).....	63
3.65 Densidade de estados para o BDT com 10% de dopagem, conformação antiparalela. Polímero com 20 unidades monoméricas, com fechamento de gap. Dopado negativamente. A seta indica o HOPO igual a -8,2 eV.....	64
3.66 Quadrado do coeficiente da função de onda do nível -8.2 eV indicado na figura 3.65. Para o polímero do BDT com 10% de dopagem (carga-2). Conformação antiparalela.....	64
3.67 Densidade de estados de um polímero com 20 unidades monoméricas com 10% de dopagem, conformação antiparalela e obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,2 eV.....	65
3.68 Quadrado do coeficiente da função de onda. Obtido para o Nível de fronteira da figura 3.67. Com 10% de dopagem. Obtido via PM3.....	65
3.69 Quadrado do coeficiente da função de onda. Obtido para o Nível de defeito -8.1 Com 20% de dopagem. Obtido via PM3.....	66

3.70 Densidade de Estados do BDT dopado. Distribuição de defeitos com semente igual a 4. Com dopagem de 8%. Neste caso há fechamento do gap. A seta indica o HOPO igual a -8,5 eV.....	67
3.71 Densidade de Estados do BDT dopado. Distribuição aleatória de defeitos com semente igual a 11. Com dopagem de 7%. Neste caso há um gap de 0,1eV. A seta indica o HOPO igual a -8,4 eV.....	67
3.72 Densidade de Estados do BDT dopado. Distribuição aleatória de defeitos (semente igual a 31). Com dopagem de 8%. Neste caso há fechamento do gap. A seta indica o HOPO igual a -8,5 eV.....	68
3.73 Densidade de Estados do BDT dopado. Distribuição aleatória 1 de defeitos. Com dopagem de 8%. Neste caso há fechamento do gap. A seta indica o HOPO igual a -9 eV..	68
3.74 Densidade de Estados do BDT dopado. Distribuição aleatória 2 de defeitos. Com dopagem de 7%. Neste caso há fechamento do gap. A seta indica o HOPO igual a -9 eV..	69
3.75 Densidade de Estados do BDT dopado. Distribuição aleatória 3 de defeitos. Com dopagem de 8%. Neste caso há fechamento do gap. A seta indica o HOPO igual a -9 eV..	69
3.76 Densidade de Estados com 5% de dopagem antiparalelo com carga -2. HOMO em -7.9 eV. Distribuição 1.....	70
3.77 Densidade de Estados com 3% de dopagem antiparalelo com carga -2. HOMO em -8,1 eV. Distribuição 2.....	70
3.78 Densidade de Estados com 5% de dopagem antiparalelo com carga -2. HOMO em -8,2 eV. Distribuição 3.....	71
3.79 Densidade de Estados do BDT com 18% de dopagem antiparalelo com carga -2 HOMO em -8,1 eV. Distribuição 1.....	71
3.80 Densidade de Estados do BDT com 12% de dopagem antiparalelo com carga -2 HOMO em -8,1 eV. Distribuição 2.....	72
3.81 Densidade de Estados do BDT com 18% de dopagem antiparalelo com carga -2 HOMO em -8,1 eV. Distribuição 3.....	72
3.82 Densidade de estados com 18,18% de dopagem HOMO igual a -8.5 eV com 20 monomeros semente da distribuição aleatória igual a 4.....	73
3.83 Quadrado do coeficiente da função de onda para o HOMO igual a -8.5eV semente igual a 4 e 20 monomeros.....	73

3.84	Quadrado do coeficiente da função de onda para o LUMO igual a -8.19 eV semente igual a 4 e 20 monomeros.....	74
3.85	Densidade de Estados do BDT com 10% de dopagem. A seta indica o HOPO igual a -9 eV, sem igual a 4, 20 monomeros.....	74
3.86	Quadrado do coeficiente da função de onda do HOPO igual a -9 eV.....	75
3.87	Quadrado do coeficiente da função de onda do nível igual a -8.4 eV.....	75
3.88	Densidade de Estados para 10 monomeros, fechamento de gap. A seta indica o HOPO igual a -8.2 eV. Com 10% de defeitos.....	76
3.89	Quadrado do coeficiente da função de onda. 10% de defeitos semente igual a 4, HOPO da figura 3.88.....	76
3.90	Quadrado dos coeficientes da função de onda para o nível -7.8 eV.....	77
3.91	Densidade de Estados para o BDT com 10 monômeros. A seta indica o HOPO igual a -8.2 eV 10% de defeitos fechamento de gap.....	77
3.92	Quadrado do coeficiente da função de onda do nível HOPO igual a -8,2 eV.10% de defeitos semente igual a 4.....	78
3.93	Quadrado do coeficiente da função de onda do nível igual a -8,1 eV.10% de defeitos semente igual a 4.....	78
4.1	Curva característica IxV do transistor FET BDT, observe que sob polarização reversa e direta exhibe comportamento ideal.....	81
4.2	Perdas por comutação de um transistor típico comparado (b) ao comportamento ideal do transistor FET BDT.....	82
4.3	Regiões anômalas de operação do transistor FET BDT +2.....	83
4.4	Características de transporte de carga do transistor FET BDT, carregado negativamente.....	83
4.5	Espectro de absorção do dispositivo baseado no BDT (carga nula), onde 1, 2 e 3 indicam valores de potencial iguais a -3.75 V, -1.65 V e 3.9 V.....	84
4.6	Espectro de absorção do dispositivo baseado no BDT (carga-2), onde 1, 2 e 3 indicam valores de campo iguais a -1.5 V, -0.15 V e 1.35 V respectivamente.....	84
4.7	Espectro de absorção do dispositivo baseado no BDT (carga+2), onde 1, 2, 3 e 4 indicam valores de campo iguais a -1.05 V, -0.15 V, 0.75 V e 1.5 V respectivamente.....	85

A.1 Matriz CI para excitações quádruplas, Essa matriz é Hermitiana, e os elementos são reais, sendo portanto também simétrica, está mostrado aqui somente a parte upper da matriz.....	97
A.2 Curva gaussiana característica com derivada nula na origem.....	98
A.3 Curva exponencial negativa das funções de Slater, com derivada diferente de zero na origem e decaimento a zero para maiores valores de r do que para as gaussianas.....	99
C.1 Símbolo que representa um diodo polarizado diretamente.....	122
C.2 Semicondutor puro (a), dopado com átomos tetravalentes (tipo p) e (c) pentavalentes (tipo n).....	123
C.3 Representação de um diodo, com as regiões p e n representadas.....	123
C.4 Curva característica de um diodo.....	124
C.5 Transistor em um circuito sob ação de uma tensão externa.....	125
C.6 Representação esquemática de um transistor, com as correntes em suas diferentes regiões.....	125
C.7 Curva característica da corrente no coletor de um transistor, onde a corrente na base é igual a $10\mu A$	126
C.8 Corte transversal de um MOSFET[3].....	126

Lista de Tabelas

3.1 Momento de dipolo, calor de formação (AM1 e PM3) e Energia eletrônica para diversos oligômeros do BDT.....	37
B.1 Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga nula e configuração antiparalela obtidos via AM1+ZINDO/S.....	104
B.2 Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga nula e configuração paralela obtidos via AM1+ZINDO/S.....	105
B.3 Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga -2 e configuração antiparalela obtidos via AM1+ZINDO/S.....	106
B.4 Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga -2 e configuração paralela obtidos via AM1+ZINDO/S.....	108
B.5 Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga +2 e configuração antiparalela obtidos via AM1+ZINDO/S.....	110
B.6 Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga +2 e configuração paralela obtidos via AM1+ZINDO/S.....	111
B.7 Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga nula e configuração antiparalela obtidos via PM3+ZINDO/S.....	113

B.8 Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga nula e configuração paralela obtidos via PM3+ZINDO/S.....	114
B.9 Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga -2 e configuração antiparalela obtidos via PM3+ZINDO/S.....	115
B.10 Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga -2 e configuração paralela obtidos via PM3+ZINDO/S.....	116
B.11 Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga +2 e configuração antiparalela obtidos via PM3+ZINDO/S.....	118
B.12 Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga +2 e configuração paralela obtidos via PM3+ZINDO/S.....	119
B.13 Principais transições do dispositivo baseado no BDT(carga nula) sob campo elétrico.....	120
B.14 Principais transições do dispositivo baseado no BDT (carga negativa) sob campo elétrico.....	120
B.15 Principais transições do dispositivo baseado no BDT (carga positiva) sob campo elétrico.....	121

Capítulo 1

Introdução

Polímeros são substâncias cujas moléculas são extensas e possuem uma estrutura que se repete. Tal estrutura é conhecida como monômero [1].

Berzelius foi quem criou o termo polímero. Este verificou que dois compostos com propriedades diferentes, o metano e o butano, possuíam a mesma proporção no número de átomos de carbono e hidrogênio então atribuiu as particularidades das substâncias a quantidade de monômeros [1].

O poliacetileno é um polímero conjugado semiconductor intrínseco que possui uma única cadeia linear. Cada átomo de carbono está ligado a um hidrogênio através de uma ligação σ e com outros dois carbonos adjacentes através de uma ligação σ e outra π (permitida pela hibridização sp^2).

Em um artigo de 1977[2] Heeger, Shirakawa e MacDiarmid et al. relatam a descoberta da condutividade no poliacetileno dopado. Utilizaram amostras de filmes com espessura em torno de 0.1 e 0.5 mm, aos quais foram conectados fios de platina para fazer a medição da condutividade.

Tais dopagens foram feitas com quantidades controladas de halogênios como cloro, Bromo ou iodo e com AsF_5 no vácuo. Os filmes ficavam expostos no vapor de dopantes de 3 a 4 horas.

Na figura 1.1(Retirada do artigo [2]) podemos ver uma extrema dependência do valor de condutividade com o nível de dopagem, é mostrado também as formas cis e trans do poliacetileno, que podem ser melhor visualizados na figura 1.2 [2]

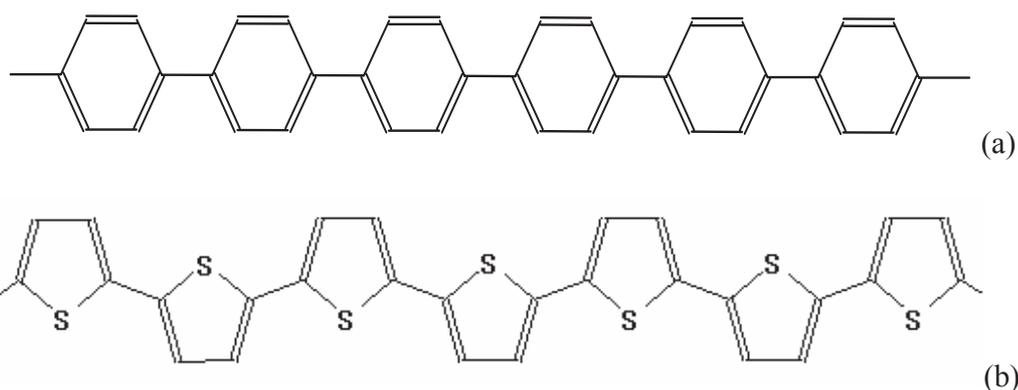
O modelo idealizado da molécula de poliacetileno poderia levar a um comportamento metálico, mas devido à instabilidade de Peirls há o surgimento de uma lacuna na banda de condução deste polímero. O comprimento das ligações dos átomos de carbonos deste polímero alternam-se entre 1.36 e 1.44 Angstrons (geometria otimizada via método AM1), tal alternância nos comprimentos proporciona uma banda proibida em torno de 1.6 eV [3].

Desde a descoberta do aumento da condutividade do poliacetileno dopado, os polímeros conjugados tiveram grande atenção da comunidade científica.

Apesar de existir uma quantidade apreciável de estudos e trabalhos teórico-experimentais relativos a polímeros conjugados ainda não existe um entendimento de alguns aspectos fundamentais de seu comportamento, como por exemplo o mecanismo de transição isolante-metal de um sistema conjugado altamente dopado. Muitos grupos atribuem a transição isolante metal à distribuição desordenada de defeitos tipo pólaron, bipólaron, etc. [4].

No poliacetileno encontramos os defeitos do tipo sóliton, como principais excitações do estado fundamental degenerado, e fornecedor de carga. No poliacetileno pode ser verificado o fenômeno conhecido como confinamento linear de pares de sólitons em bipólarons duplamente carregados.

Como exemplo de um sistema contendo pólaron e bipólarons podemos citar o plitiofeno [3].



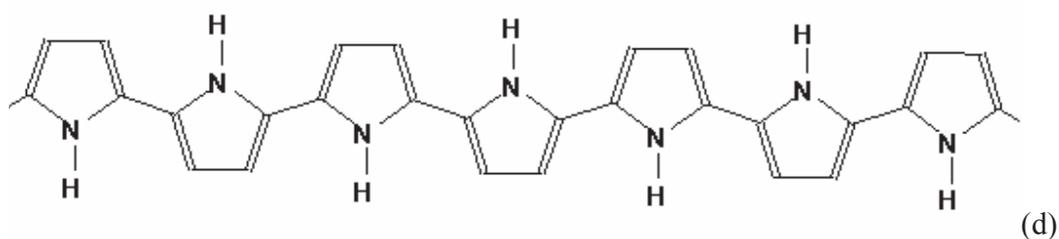
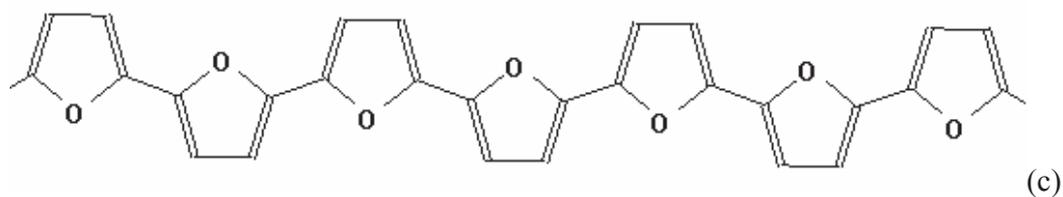


Figura 1.3: Alguns polímeros conjugados: (a) polifenileno, (b) politiofeno, (c) polifurano, (d) polipirrol.

O ângulo formado entre os orbitais híbridos sp^2 do carbono fornecem duas possíveis estruturas para o poliacetileno, o *trans*-poliacetileno e o *cis*-poliacetileno, apenas o *trans*-poliacetileno possui estado fundamental degenerado, que é responsável pela presença dos sólitons (figura 1.4), que por sua vez originam as notáveis características deste composto [3].

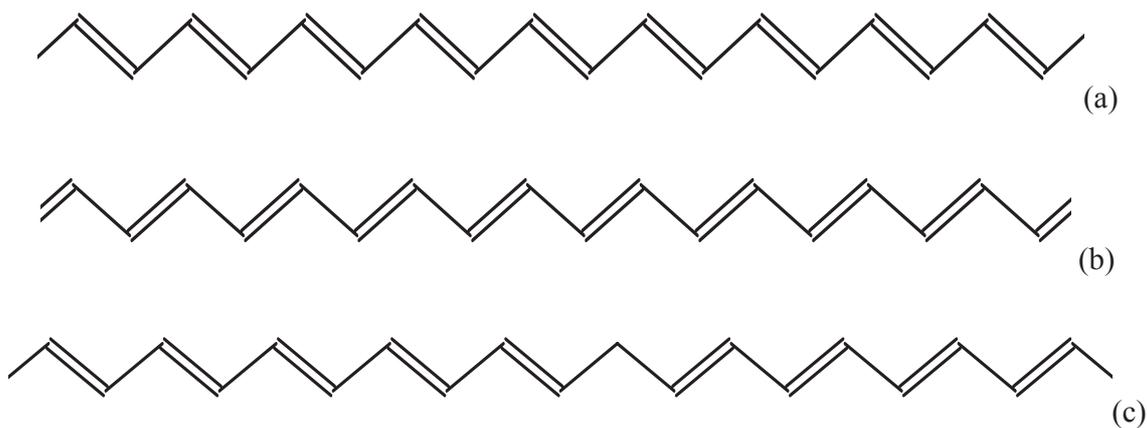


Figura 1.4: Devido ao estado fundamental degenerado do poliacetileno (a) e (b) é possível a formação do defeito tipo sóliton (c), que fica confinado entre as duas conformações possíveis de mesma energia.

O estudo das bandas do poliacetileno revela duas bandas do tipo π , que são responsáveis pelas principais características eletrônicas do sistema, As bandas do tipo σ são totalmente preenchidas e estão abaixo das bandas π [3].

O poliacetileno apresenta instabilidade química na presença do oxigênio. Isto motiva a busca de novos polímeros além do poliacetileno [5].

Procuramos através das bandas analisar a potencialidade de um polímero para tornar-se condutor. A característica metálica de um sólido é dada através do comportamento das bandas de valência e de condução.

Na figura 1.5, temos uma ilustração das bandas de um sólido. As áreas pintadas de cinza representam níveis ocupados. Em (a) o sólido se comporta como um isolante, em (b), onde a banda é metade preenchida há o comportamento metálico [6].

Para que um material mostrado na figura 1.5-a possa conduzir é necessário que os elétrons que estejam na banda preenchida (banda de valência) saltem (através de fornecimento de energia) para a banda vazia (banda de condução), onde estarão livres. Num semicondutor a diferença energética entre as bandas de valência e as bandas de condução é menor que num isolante e maior que num metal. Portanto para um semicondutor se tornar condutor é necessário fornecer uma energia menor para o elétron da banda de valência saltar para a banda de condução do que para um isolante.

No caso de polímeros semicondutores a presença de defeitos (sólitons, pólarons e bipólarons) propicia a formação de novos níveis na região proibida. Os defeitos do tipo sóliton são caracterizados por formarem um único nível na região proibida, entre os níveis HOPO (*Highest Occupied Poyimeric Orbital*) e LUPO (*Lowest Unoccupied Polymeric Orbital*). Os sólitons podem apresentar carga nula ou estar carregado positivamente ou negativamente, dependendo do tipo de dopagem feita no polímero. Com carga nula o sóliton apresenta spin eletrônico igual a $\frac{1}{2}$, e spin nulo nos casos carregados [7]

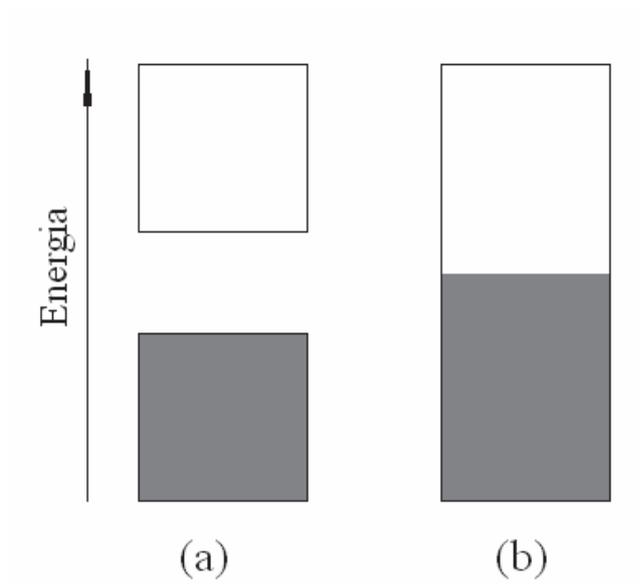


Figura 1.5: Bandas para um sólido: Em (a) temos um comportamento isolante, em (b) o comportamento metálico.

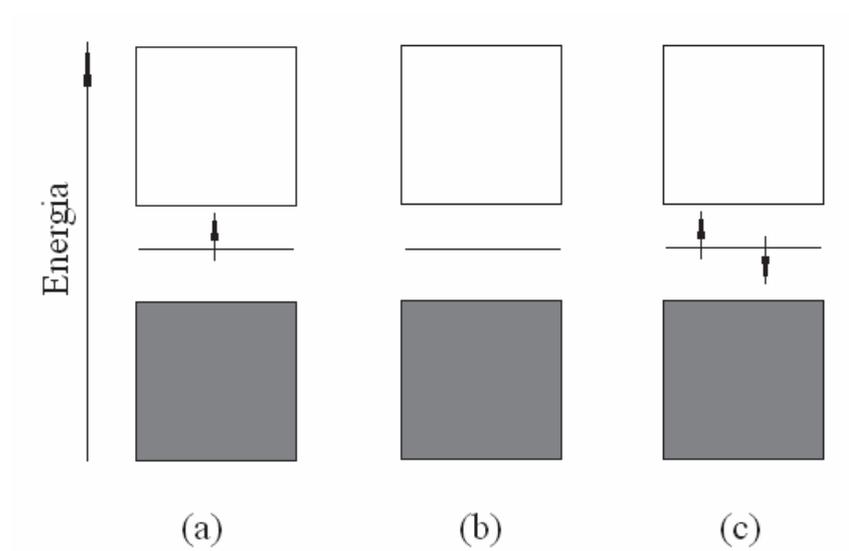


Figura 1.6: Sólitons formados entre as bandas de valência e de condução, onde temos em (a) sóliton neutro, em (b) sóliton positivo e (c) sóliton negativo.

Os pólarons são formados em polímeros que não possuem estado fundamental degenerado [7].

Os polímeros heterocíclicos não apresentam estado fundamental degenerado, suas duas formas possíveis são chamadas de aromática e quinóides. Sendo que a forma aromática possui menor energia do que a quinóide [8,9].

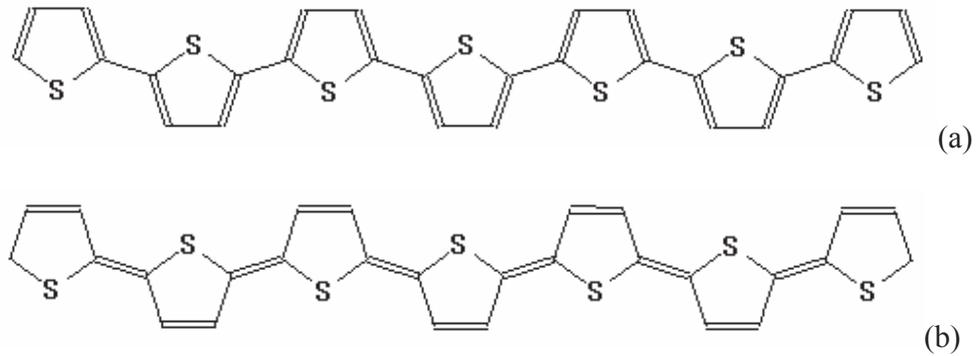


Figura 1.7: Formas aromática (a) e quinóide (b) para o politiofeno.

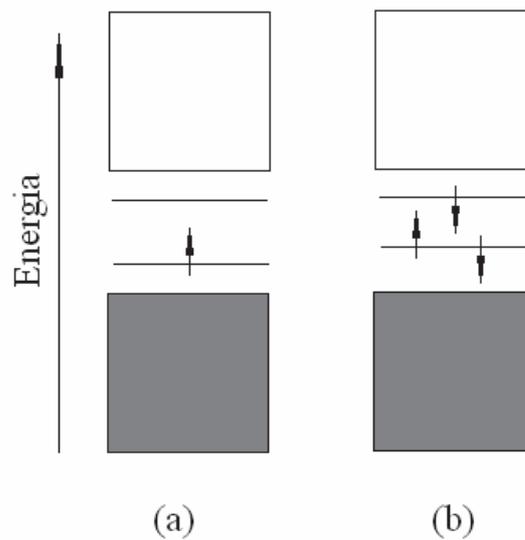


Figura 1.8: Esquema das bandas de valência e de condução com defeitos do tipo pólaron positivo (a) e negativo (b).

Os bipolarons são formados por dois pares sóliton anti-sóliton (bipolarons) , podem ser positivos e negativos (figura 1.9)[7].

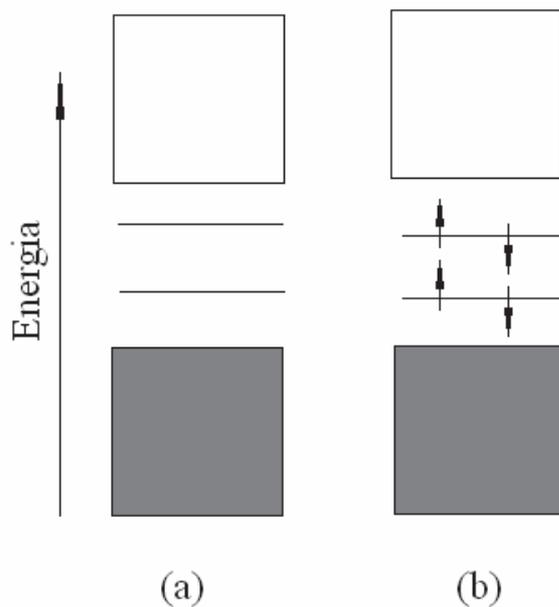


Figura 1.9: Bipolarons positivos (a) e bipolarons negativos (b).

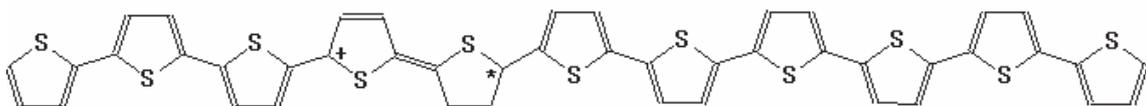


Figura 1.10: Defeito do tipo polaron no politiofeno. Onde a forma aromática (com menor energia) se liga com a forma quinóide e forma um sóliton positivo. Como a forma quinóide possui maior energia esta cria um anti-sóliton e retorna a forma aromática.

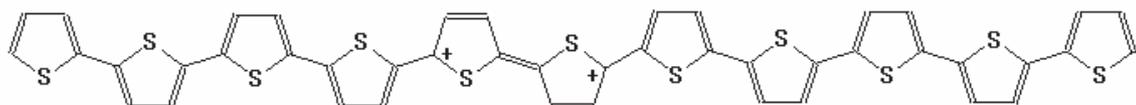


Figura 1.11: Defeito do tipo bipolaron. Onde ocorre a presença de dois pares de sólitons carregados.

Para descrever a molécula do polímero com defeitos pode-se utilizar uma distribuição ordenada ou aleatória. Encontramos no trabalho de Lavarda, Galvão e Laks [10] um estudo do efeito da desordem na distribuição de defeitos no poliacetileno e além do estudo das bandas, verifica-se o comportamento do quadrado do coeficiente da função de onda. Foi verificado neste trabalho um deslocamento do nível de Fermi e a formação de bandas de

defeitos na região proibida. O efeito da distribuição aleatória dos defeitos mostrou-se apropriada para descrever a diminuição da região proibida (Gap) do poliacetileno.

Um estudo sobre a potencialidade de condução do politiofeno pode ser encontrado no artigo de Lavarda, dos Santos, Galvão e Laks[11], neste trabalho o politiofeno foi submetido a diversos níveis de dopagem, onde foi considerada a compressibilidade das ligações sigma. Foi verificada uma transição isolante-metal com o conjunto dos bipólarons com distribuição aleatória de defeitos.

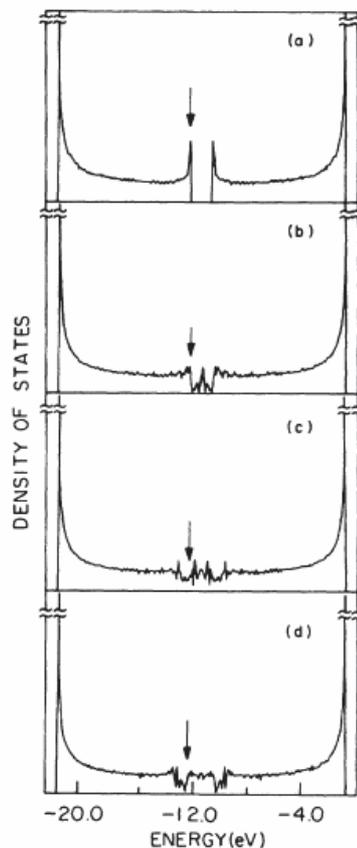


Figura 1.12: Densidade de estados para o poliacetileno, de um estado neutro (a) até um estado com 7.2% de defeitos(d) obtido no artigo de Lavarda, Galvão e Laks [10].

Todos esses polímeros conjugados têm em comum o fato de serem planares ou bem próximo dessa geometria. O polímero estudado aqui apresenta uma geometria muito fora do plano, sendo necessário, portanto, buscar uma melhor aproximação. Foi utilizado neste trabalho um Hamiltoniano que inclui além dos orbitais Pz, convencionados como sendo do tipo π os orbitais do tipo S, Px e Py.

Além da transição isolante-metal observada nos polímeros, muitos estudos relativos à construção de dispositivos eletrônicos têm sido feitos. Podemos citar, entre várias, a utilização destes compostos em dispositivos emissores de luz e biosensores. O PPV (*para*-fenilenovynileno) devido suas propriedades luminescentes especiais tem sido alvo de muitos estudos. Existem vários trabalhos que tentam explorar a emissão natural desse sistema [12]. Dispositivos com efeito de memória podem ser obtidos através do polímero de baixo gap PCDM (poly (4-dicyanomethylene-4H-cyclopenta[2,1-b:3,4-b']dithiophene)) [13]. Uma outra grande aplicação dos polímeros está na utilização destes como biosensores. Neste sentido vale ressaltar os estudos feitos com os derivados de polipirrol, citando especificamente o MPC 3-metil pirrol 4-ácido carboxílico. Foi verificado através de resultados de cálculos utilizando os métodos PM3 e o INDO/S-CI, que este é um forte aceitador de elétrons, o que sugere uma conexão com sistemas biológicos [1].

O polímero estudado pode ser visualizado na figura 1.13, como pode ser verificado possui saturações, o que ocasiona uma geometria não plana. Este polímero foi sintetizado pelo grupo de Wales [14].

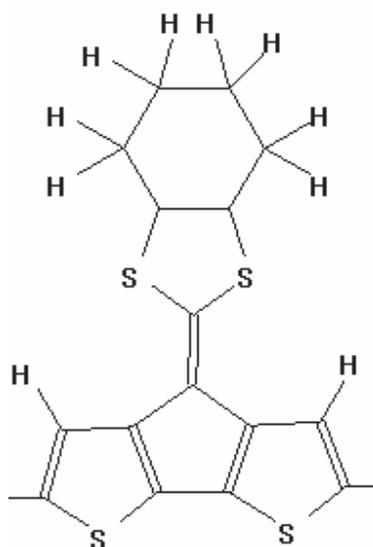


Figura 1.13: Monômero do BDT.

O próximo capítulo trata dos métodos de cálculo de autovalores NFC e construção do hamiltoniano de um polímero. Nos capítulos seguintes serão mostrados os resultados dos espectros de absorção obtidos com os métodos semiempíricos derivados de Hartree-

Fock AM1/ZINDOS/CI e PM3/ZINDOS/CI. Será mostrado também o resultado do espectro de absorção do BDT com carga nula obtido via DFT (Density Funtional Theory). A seguir utilizaremos geometrias obtidas via AM1 e PM3 para construir um hamiltoniano no método de Huckel para obter a densidade de estados. Estes métodos serão descritos no apêndice B.

Referências:

- [1] J. Del Nero, *Estrutura. Eletrônica de Polímeros Visando o desenvolvimento de novos materiais*, Tese de Doutorado, UNICAMP, (1999).
- [2] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Jr., Y. W. Park, A. J. Heeger, *Electrical conductivity in doped polyacetylene*, PHYSICAL REVIEW LETTERS, (1997), 1098-1101 Vol.39.
- [3] A. J. Heeger, S. Kivelson, W. P. Su., *Solitons in conducting polymers*. REV. MOD. PHYS, (1988), 781-850, Vol. 60.
- [4] J. Del Nero, B. Laks, *Electronic structure of polycarbonitrile: the role of polaron-type defects*, JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE (THEOCHEM), (1997), 209-214, Vol. 394.
- [5] J. Del Nero, B. Laks, *Effect of bipolaron type of defect on the polyacetylene polycarbonitrile copolymer*, SYNTHETIC METALS, (1997), 869-870, Vol. 84.
- [6] C. Kittel, INTRODUCTION TO SOLID STATE PHYSICS. , 5th Edição (1976).
- [7] R. F. Bianchi, *Estudo das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos*, Tese de Doutorado, USP (São Carlos), 2002.
- [8] R. L. Doretto, *Estrutura Eletrônica de Polímeros Tri-heterocíclicos baseados em Furano e Tiofeno*, Dissertação de mestrado, UNICAMP, (2000).
- [9] R.L. Doretto. B.Laks, *Electronic structure of poly(tri-heterocycle) based on furan and thiophene: the role of syn links*, JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS,(2002), 5437-5442, Vol 117.
- [10] F. C. Lavarda, D. S. Galvão, B. Laks, *Extended states in finite one-dimensional, disordered, highly doped, trans-polyacetylene chains*, PHYSICAL REVIEW B, (1992), 3107-3110, Vol. 45.
- [11] F.C. Lavarda, M.C. dos Santos, D.S. Galvão, and B. Laks., *Insulator-to-metal transition in polythiophene*, PHYSICAL REVIEW B, (1994),.979-983, Vol 49.

[12] J. Del Nero, C. P. de Melo, *Semiempirical and ab initio investigation of defects in PPV oligomers*, SYNTHETIC METALS, (2001), 1741-1742, Vol 121.

[13] D. M. Taylor, C. A. Mills, *Memory effect in the current-voltage characteristic of a low-band gap conjugated polymer*, JOURNAL OF APPLIED PHYSICS, (2001), 306-309, Vol 90.

[14] D. M. Taylor, G.W. Jones e P. Murphy, Institute of Molecular and Biomolecular Electronics, University of Wales. Dean Street, Bangor, Gwyned, LL57 1UT, UK.

Capítulo 2

Método do NFC de cálculo de autovalor e construção do hamiltoniano de um polímero

NFC(Negative Factor Counting):

O método do NFC(*negative factor counting*) é extremamente eficiente para o cálculo de autovalor de uma matriz. Utilizaremos como exemplo o cálculo via NFC dos autovalores de uma matriz 3X3 dada por:

$$W = \begin{bmatrix} a(1,1) & a(1,2) & a(1,3) \\ a(2,1) & a(2,2) & a(2,3) \\ a(3,1) & a(3,2) & a(3,3) \end{bmatrix} \quad (1)$$

Para calcular os autovalores é necessário que o determinante de $W - \lambda 1$ seja igual a zero. Dentre as várias maneiras de calcular o determinante de uma matriz, utilizaremos o método de escalonar a matriz para torná-la triangular inferior ou superior, e em seguida multiplicar os elementos da diagonal entre si.

Temos a seguinte relação:

$$\text{Det}(W - \lambda 1) = \text{Det} \begin{bmatrix} A(\lambda) & a(1,2) & a(1,3) \\ 0 & B(\lambda) & d(2,3) \\ 0 & 0 & C(\lambda) \end{bmatrix} \quad (2)$$

Onde a matriz a direita é a matriz escalonada e o determinante de W pode ser dado por:

$$\text{Det} = A(\lambda)B(\lambda)C(\lambda) \quad (3)$$

Se λ for autovalor, então o determinante será nulo. Para vários valores de λ teremos o gráfico da figura A.1 para o determinante:

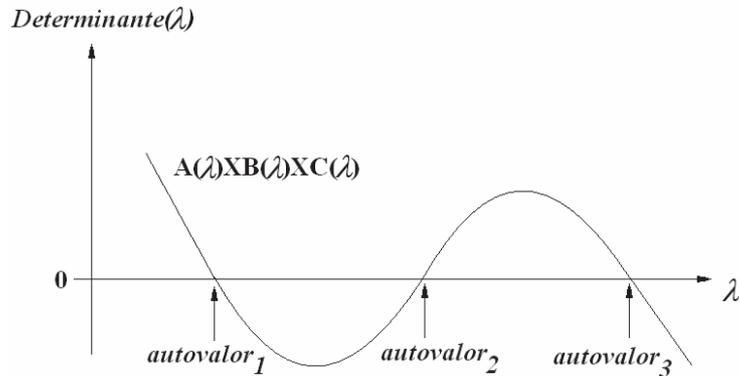


Figura 2.1: Curva do determinante de uma matriz para vários valores de λ .

No método do NFC variamos o valor de λ e contamos os valores negativos da diagonal principal. Como podemos perceber na figura A.1 o produto dos três elementos da diagonal principal ($A(\lambda)B(\lambda)C(\lambda)$) é positivo até que λ seja o primeiro autovalor. Após o primeiro autovalor o produto dos três elementos da diagonal principal torna-se negativo. Se considerarmos que antes do primeiro autovalor cada elemento da diagonal principal era positivo e depois deste temos dois positivos e um negativo, então podemos associar este negativo ao valor de λ maior que um autovalor. Depois do segundo autovalor o determinante $A(\lambda)B(\lambda)C(\lambda)$ volta a tornar-se positivo, nesse caso teremos dois positivos e dois negativos e após o terceiro autovalor todos os três são negativos, portanto o produto sempre será negativo.

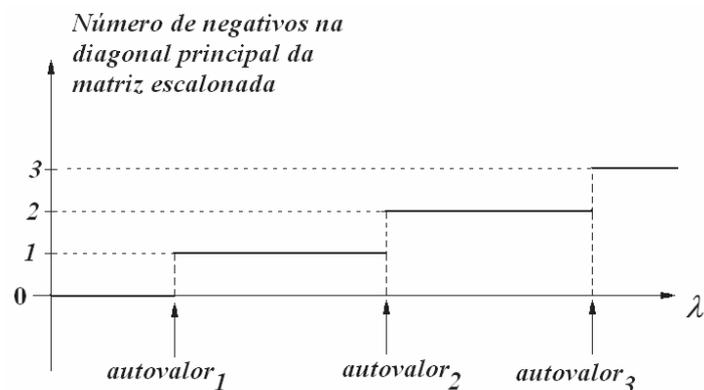


Figura 2.2: Gráfico de quantidade de autovalor menor que λ por autovalor.

Antes do primeiro autovalor não há nenhum fator negativo, após o primeiro temos um fator negativo. Após o segundo autovalor temos dois negativos, um associado ao primeiro autovalor e o outro negativo ao segundo autovalor. Ou seja, a cada valor de λ , teremos uma dada quantidade de fatores negativos que é igual a quantidade de autovalores menores que λ .

Isto nos fornece um método numérico excelente para cálculo de autovalor. Para calcular a densidade de estados de um sistema utilizamos uma discretização $\delta\lambda$. Contamos a quantidade de valores negativos para λ e para $\lambda + \delta\lambda$, a diferença entre a quantidade de negativos para λ e $\lambda + \delta\lambda$ é igual a quantidade de autovalores compreendidos entre λ e $\lambda + \delta\lambda$. Temos, portanto um limite para o tamanho de um ponto, que é dado por $\delta\lambda$. Em muitos casos temos uma quantidade muito grande de autovalores compreendida nesse intervalo, nesses casos temos singularidades.

Conexão entre matrizes de monômeros:

A matriz de um polímero é certamente de uma ordem muito grande, cálculos com matrizes geralmente se limitam a ordens pequenas devido ao custo computacional. Aqui utilizaremos um artifício para que possamos construir a matriz de um polímero através de centenas de pequenas matrizes.

Primeiramente otimizamos um oligômero, em seguida utilizamos as coordenadas equivalentes um monômero central sem efeitos de borda. A partir destas coordenadas construímos um Hamiltoniano baseado na teoria de Huckel. O Hamiltoniano sem efeito de borda é usado para construir o Hamiltoniano do polímero.

O Hamiltoniano de um polímero é um operador matricial tridiagonal em blocos. O Hamiltoniano de um monômero pode ser visto na figura A.3.

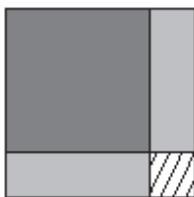


Figura 2.3: Esquema do Hamiltoniano de um monômero.

No esquema da figura A.3 a parte cinza escuro corresponde ao monômero sem a conexão, as partes cinza claro à interação com o monômero que virá logo em seguida e a parte rachurada equivale aos primeiros elementos da próxima célula unitária.

Num polímero esquematicamente temos o que pode ser visto na figura A.4:

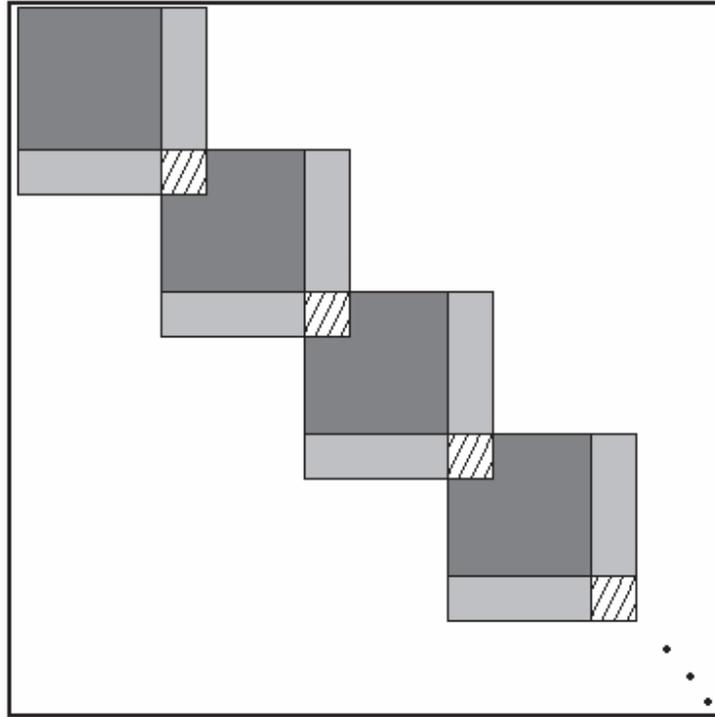


Figura 2.4: Esquema do Hamiltoniano de um polímero.

O mesmo significado das cores é mantido para o polímero. Acrescenta-se que as partes em branco correspondem a elementos nulos.

Para realizar o cálculo dos autovalores, escalonamos de cada vez um bloco equivalente ao do monômero sem efeito de borda (figura 2.3). O processo das eliminações gaussianas, entretanto, é feito somente na região cinza escuro. Isto altera as regiões cinza claro e rachuradas. Como a região rachurada pertence ao próximo monômero, realizamos o mesmo procedimento relatado anteriormente com o monômero substituindo o equivalente ao bloco rachurado no primeiro bloco da parte em azul. Repetimos esse procedimento quantas vezes determinarmos até obter o mais próximo de um polímero que pudermos. Após escalonar todo o polímero usamos o método do NFC descrito acima.

Exemplo de conexão entre monômeros:

Seja a matriz:

$$\begin{bmatrix} \alpha - \lambda & \beta & 0 & 0 \\ \beta^T & \alpha - \lambda & \beta & 0 \\ 0 & \beta^T & \alpha - \lambda & \beta \\ 0 & 0 & \beta^T & \alpha - \lambda \end{bmatrix} \quad (4)$$

Como pode ser verificado, existem dois monômeros nesta matriz. Que pode ser melhor visualizado em (5)

$$\begin{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha - \lambda & \beta \\ \beta^T & \alpha - \lambda \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ \beta & 0 \end{bmatrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & \beta^T \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \alpha - \lambda & \beta \\ \beta^T & \alpha - \lambda \end{bmatrix} \end{bmatrix} \quad (5)$$

Esta matriz escalonada é igual a:

$$\begin{bmatrix} \alpha - \lambda & \beta & 0 & 0 \\ 0 & \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda} & \beta & 0 \\ 0 & 0 & \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda}} & \beta \\ 0 & 0 & 0 & \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda}}} \end{bmatrix} \quad (6)$$

Onde podemos escrever de forma simplificada como:

$$\begin{bmatrix} U_1 & \beta & 0 & 0 \\ 0 & U_2 & \beta & 0 \\ 0 & 0 & U_3 & \beta \\ 0 & 0 & 0 & U_4 \end{bmatrix} \quad (7)$$

Os elementos da diagonal principal são dados por:

$$\begin{aligned}
U_1 &= \alpha - \lambda \\
U_2 &= \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{U_1} \\
U_3 &= \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{U_2} \\
U_4 &= \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{U_3}
\end{aligned} \tag{8}$$

Um procedimento utilizado para melhoramento computacional é utilizar somente as matrizes:

$$A_0 = \begin{bmatrix} \alpha - \lambda & \beta \\ \beta^T & \alpha - \lambda \end{bmatrix} \tag{9}$$

$$B = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ \beta & 0 \end{bmatrix} \tag{10}$$

$$B^T = \begin{bmatrix} 0 & \beta^T \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \tag{11}$$

A matriz que queremos obter escalonada é formada por blocos pelas Matrizes acima:

$$\begin{bmatrix} A_0 & B \\ B^T & A_0 \end{bmatrix} \tag{12}$$

O resultado do escalonamento da matriz acima foi obtido em (6). Vamos obter o mesmo resultado usando um algoritmo que envolva a utilização somente das matrizes A , B e B^T . Que tem os seguintes passos:

1. Escalonamos a matriz A_0 , cujo resultado é:

$$A_{0s} = \begin{bmatrix} \alpha - \lambda & \beta \\ 0 & \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda} \end{bmatrix} \tag{13}$$

Este resultado corresponde ao escalonamento da parte rachurada da matriz total.

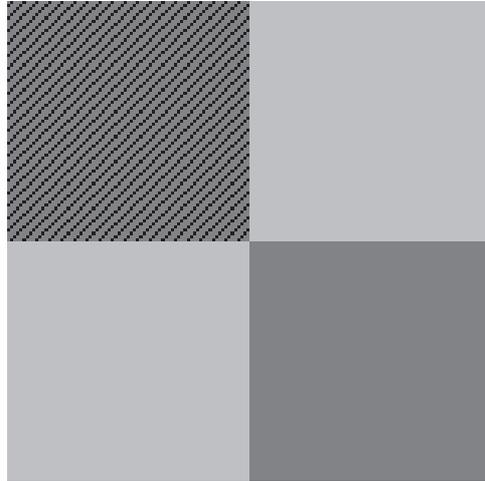


Figura A.5: Esquema da matriz total.

2. A segunda parte da matriz total (em cinza escuro não rachurada) escalonada não corresponde ao simples escalonamento da matriz A . A informação fornecida ao bloco cinza escuro inferior, que chamaremos de A_1 é obtida pela equação:

$$A_1 = A_0 - B^T A_0^{-1} B \quad (14)$$

Cujo resultado é igual a:

$$A_1 = \begin{bmatrix} \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda} & \beta \\ \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda} & \alpha - \lambda \\ 0 & \alpha - \lambda \end{bmatrix} \quad (15)$$

3. o terceiro passo consiste em escalonar a matriz A_1 . Cujo resultado é igual a:

$$A_{1S} = \begin{bmatrix} \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda} & & & \beta \\ & \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda} & & \\ & & 0 & \\ & & & \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda}} \end{bmatrix} \quad (16)$$

Note que os elementos da diagonal principal $a_{0S}(1,1)$ e $a_{0S}(2,2)$ da matriz A_{0S} são iguais a U_1 e U_2 respectivamente e os elementos da diagonal principal $a_{1S}(1,1)$ e $a_{1S}(2,2)$ de A_{1S} são iguais a U_3 e U_4 . Como precisamos somente dos elementos U_1, U_2, U_3 e U_4 para obter os autovalores, podemos generalizar este procedimento para uma matriz de ordens muito grande e obter os autovalores de uma matriz de um polímero [1,2].

O algoritmo citado acima, porém, necessita calcular a inversa de uma matriz. Para a molécula estudada neste trabalho, havia um custo computacional muito elevado neste procedimento. Por isso foi desenvolvido um novo algoritmo que contorna a necessidade de inverter uma matriz. Este tem os seguintes passos:

1. Escalona-se a matriz do monômero junto com os elementos de conexão.

$$A_0 = \begin{bmatrix} \alpha - \lambda & \beta & 0 \\ \beta^T & \alpha - \lambda & \beta \\ 0 & \beta^T & \alpha - \lambda \end{bmatrix} \quad (17)$$

$$\begin{array}{cc} & \begin{matrix} 1 & 2 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} \alpha - \lambda & \beta & | & 0 \\ \beta^T & \alpha - \lambda & | & \beta \\ \hline 0 & \beta^T & | & \alpha - \lambda \end{bmatrix} \\ & \begin{matrix} 3 & 4 \end{matrix} \end{array} \quad (18)$$

Distinguindo nesta matriz as regiões 1, 2, 3 e 4. Que significam: 1. matriz do monômero, 2 conexão, 3 conexão e 4 elemento pertencente ao segundo monômero.

O resultado do escalonamento dessa matriz é igual a:

$$A_{0s} = \begin{bmatrix} \alpha - \lambda & \beta & 0 \\ 0 & \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda} & \beta \\ 0 & 0 & \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda}} \end{bmatrix} \quad (19)$$

2. Substitui-se o elemento $a_0(1,1)$ da matriz A_0 pelo elemento $a_{0s}(3,3)$ da matriz A_{0s} . O resultado é a matriz A_1 .

$$A_1 = \begin{bmatrix} \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda}} & \beta & 0 \\ \beta^T & \alpha - \lambda & \beta \\ 0 & \beta^T & \alpha - \lambda \end{bmatrix} \quad (20)$$

Como a última linha e coluna não fazem parte da matriz total, estas serão eliminadas.

$$A_1 = \begin{bmatrix} \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda}} & \beta \\ \beta^T & \alpha - \lambda \end{bmatrix} \quad (21)$$

3. O terceiro passo consiste em escalonar A_1 , cujo resultado fornece:

$$A_{1S} = \begin{bmatrix} \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda} & & & \beta \\ & \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda} & & \\ & & 0 & \\ & & & \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda} \\ & & & & \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda} \\ & & & & & \alpha - \lambda - \frac{\beta^T \beta}{\alpha - \lambda} \end{bmatrix} \quad (22)$$

Novamente os elementos da diagonal principal $a_{0S}(1,1)$ e $a_{0S}(2,2)$ da matriz A_{0S} são iguais a U_1 e U_2 respectivamente e os elementos da diagonal principal $a_{1S}(1,1)$ e $a_{1S}(2,2)$ da matriz A_{1S} são iguais a U_3 e U_4 . Desta forma os autovalores estão determinados, pois basta saber os sinais dos elementos da diagonal principal da matriz escalonada.

Referências:

- [1] A.K. Bakhshi, Deepika, Molecular designing of copolymers of donor-acceptor polymers base on polythiophene, JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE(THEO CHEM), (1999), 105-110, Vol. 94.
- [2] D. A. dos Santos, Estrutura eletrônica de polímeros conjugados: a influencia da desordem, Tese de Doutorado, UNICAMP (1992).

Capítulo 3

Resultados

Os cálculos de espectro de absorção foram obtidos através do misto de metodologias. Utilizamos para obter as geometrias os métodos semiempíricos derivados de Hartree-Fock AM1 e PM3 e ainda o método do DFT(6-31G e B3LYP). A partir dessas geometrias otimizadas utilizamos o método semiempírico ZINDO/S para o cálculo do espectro de absorção.

Otimizamos do monômero até oligômeros de 6 unidades monoméricas. Com configurações paralelas e antiparalelas, carregados com +2 ou -2 elétrons.

Para as situações com dopagem usamos a notação BP1 e BP2 para os níveis de defeito, onde com carga +2, estão vazios, e com carga -2 duplamente ocupados, sendo BP1 mais interno que BP2.

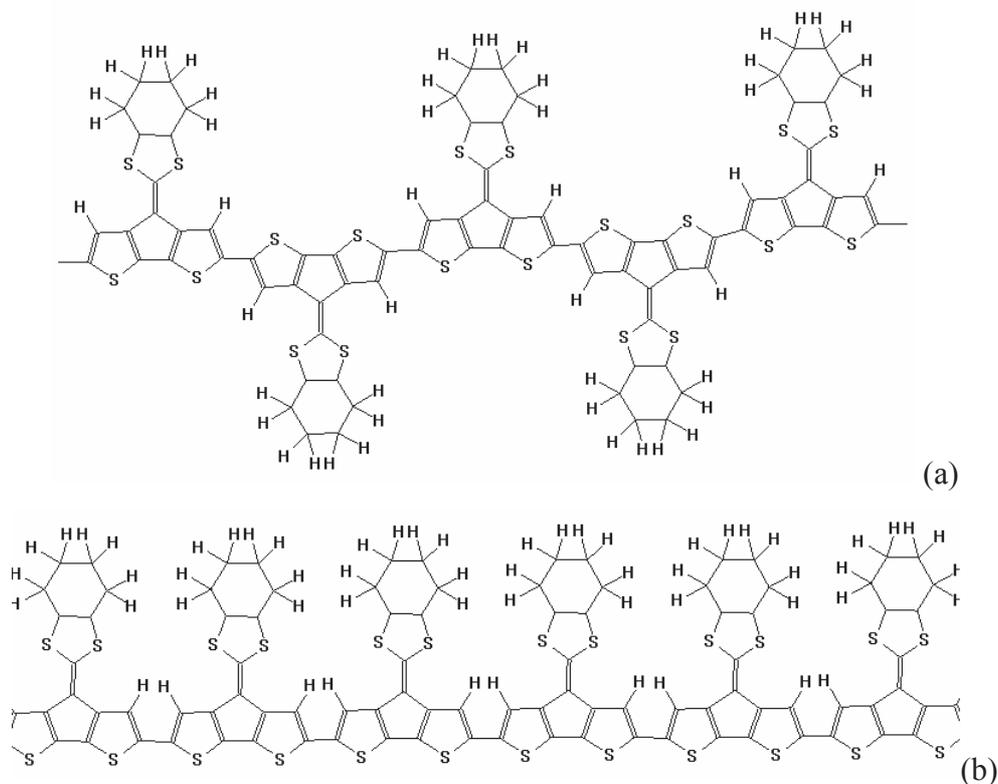


Figura 3.1: Configurações antiparalela (a) e paralela (b) para o BDT

Oligomeros neutros AM1

Os espectros simulados UV-visível para os oligômeros neutros com formas antiparalela e paralela, Figura (1) e Figura (2) respectivamente, apresentam as seguintes características: 1-Para o caso antiparalelo a absorção associada com o maior comprimento de onda (503,3 nm) no monômero possui uma força do oscilador de 0.1925 e transição do HOMO para o LUMO. Para o dímero este comprimento de onda é igual a 624,4 nm, com força do oscilador de 0,9315, que pode ser notado pelo aumento da área da banda relativo ao monômero, a transição verificada para este caso também se dá do HOMO para o LUMO. Os demais oligômeros (trímero, tetrâmero, pentâmero e hexâmero) apresentam a maior força do oscilador associada com a transição HOMO-LUMO, podemos ainda ressaltar que o comprimento de onda máximo do pentâmero e do hexâmero possuem valores muito próximos o que pode indicar que o espectro de absorção de um polímero é bem próximo do obtido com este oligômero. O deslocamento para a direita da maior banda de absorção é denominado de *red Shift*. O gap obtido com o cálculo da transição HOMO-LUMO está em torno de 1,4 eV.

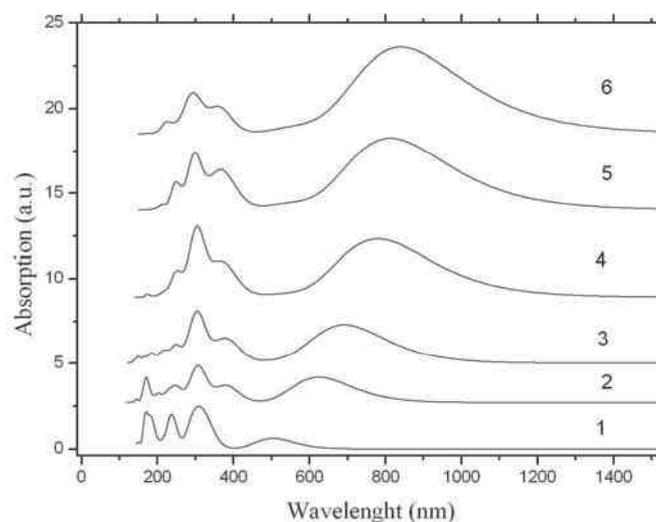


Figura 3.2: Espectro de absorção do BDT com conformação antiparalela, com carga nula. Com (1) monômero, (2) Dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método AM1+ZINDO/CIS.

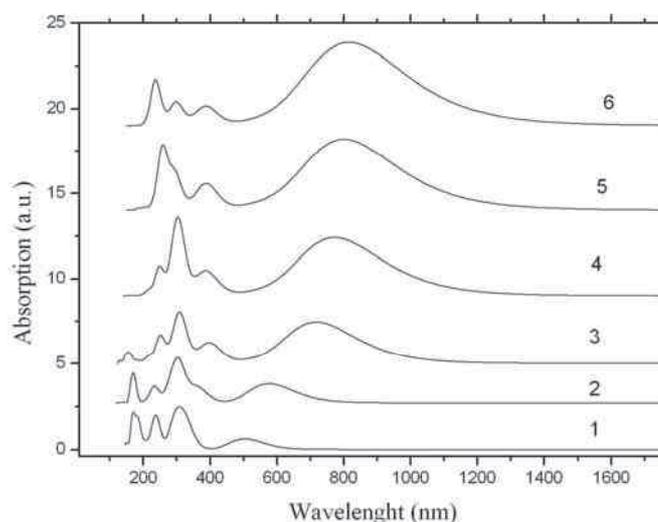


Figura 3.3: Espectro de absorção do BDT com conformação paralela, com carga nula. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método AM1+ZINDO/S.

2-Para o caso paralelo no dímero temos a maior força de oscilador para um pico em 308,0 nm. Associado com a transição de maior comprimento de onda (577,0) nm está uma força de oscilador igual a 0,6943 com excitações do HOMO para o LUMO e HOMO-1 para o LUMO+1. A maior força do oscilador para o trímero corresponde a transição HOMO-LUMO e comprimento de onda de 719,4 nm.

Verifica-se um deslocamento para a direita (*red shift*) da ultima banda de absorção, com um indicativo de saturação em 834,9 nm para o hexâmero.

Verifica-se que no caso antiparalelo a maior força do oscilador associado com as transições HOMO LUMO ocorre no dímero, enquanto que no caso paralelo somente a partir do trímero a maior transferência de elétrons se dá no gap.

Oligômeros com carga -2 AM1.

O monômero do BDT com carga -2 apresenta um pico em 344,5 nm com uma força do oscilador de 0.8865 e uma transição do nível BP1 para LUMO +1 e um pico em 470,5 nm com uma força do oscilador de 0.3754 com uma transição do nível BP2 para L+1. Nota-se um aumento na quantidade de transições, gerada pelos novos níveis formados pelos defeitos. A transição do nível BP2 para LUMO só possui a maior força

do oscilador a partir do tetrâmero, porém acompanhadas de outras transições no mesmo comprimento de onda.

O comportamento dos oligômeros antiparalelos segue a seguinte descrição: Nota-se no dímero uma transição dos níveis bipolarônicos BP2 e BP1 para L+2 e L+1 respectivamente e maior força do oscilador (1,5654). Isto mostra que neste oligômero a maior transferência de elétrons ocorre para níveis mais acima dos níveis de condução. A maior força do oscilador no trímero é equivalente ao maior comprimento de onda 1,3982 e 888,5 nm respectivamente. Esse comportamento segue nos outros oligômeros, no hexâmero as principais transições são do BP2 para o L e do BP1 para o L+1.

Nos oligômeros paralelos o comportamento é similar aos antiparalelos, onde os comprimentos de onda elevados possuem a maior força do oscilador. Para o hexâmero paralelo as principais transições ocorrem do BP2 para o LUMO, do BP1 para o LUMO e do BP1 para o LUMO+1.

È verificado que a partir do trímero as principais transições são dadas pela excitação BP2 para o LUMO.

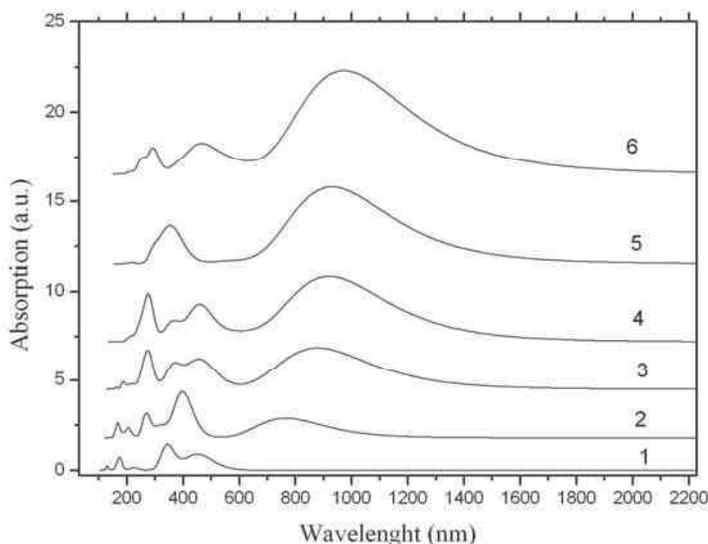


Figura 3.4: Espectro de absorção do BDT com conformação antiparalela, com carga -2 . Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método AM1+ZINDO/S.

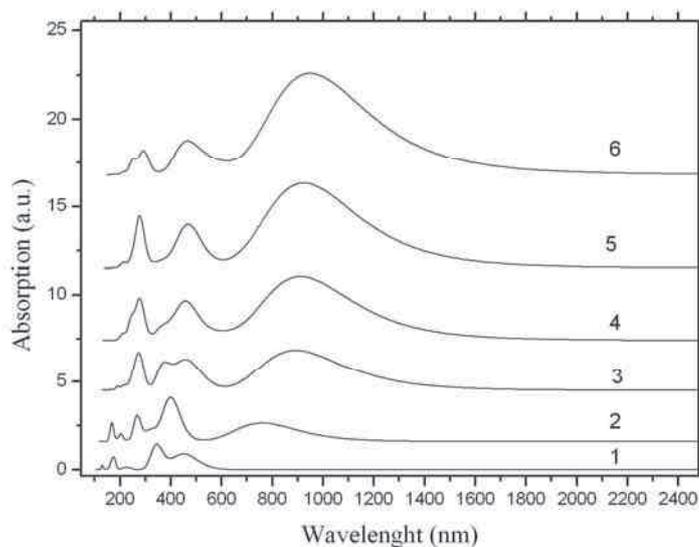


Figura 3.5: Espectro de absorção do BDT com conformação paralela, com carga -2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método AM1+ZINDO/S.

Oligômeros com carga +2 AM1.

O comportamento do espectro de absorção dos compostos com carga positiva é muito semelhante com o comportamento obtido para o composto com carga nula. Verifica-se um *red shift* e um aumento na banda corresponde ao maior comprimento de onda.

Para o caso antiparalelo temos:

A maior força do oscilador ocorre em transições do tipo HOMO-BP1, onde seu comprimento de onda no dímero, trímero, tetrâmero, pentâmero e hexâmero ocorrem respectivamente em: 479,8 nm, 636,4 nm, 712,7 nm, 754,9 nm e 810,4 nm.

Para o caso antiparalelo:

Comportamento análogo ao observado acima.

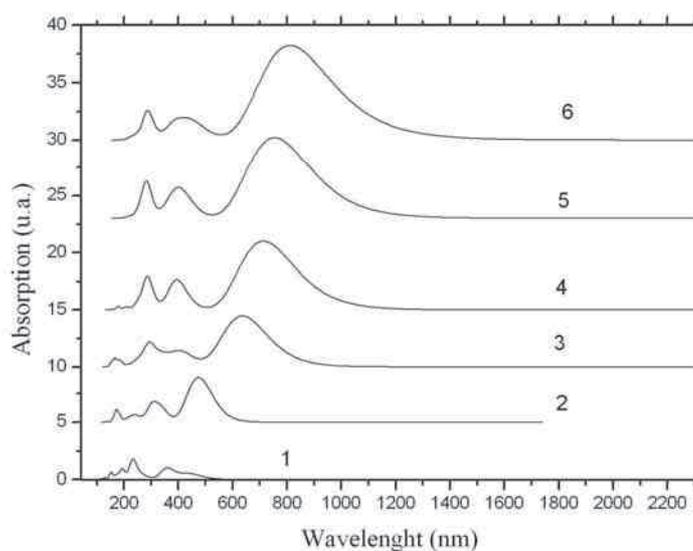


Figura 3.6: Espectro de absorção do BDT com conformação antiparalela, com carga +2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método AM1+ZINDO/S.

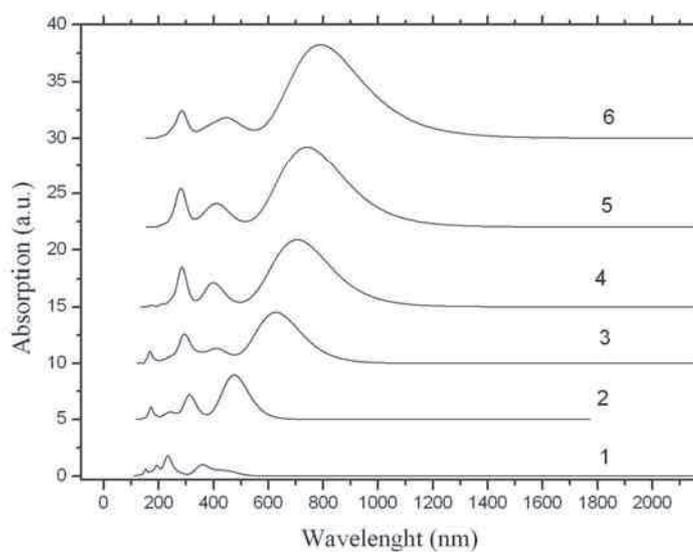


Figura 3.7: Espectro de absorção do BDT com conformação paralela, com carga +2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método AM1+ZINDO/S.

Oligômeros neutros PM3

O espectro de absorção dos oligômeros obtidos via PM3+ZINDO/S apresentou o seguinte comportamento: Nos oligômeros antiparalelos a maior força do oscilador está associada a transição HOMO-LUMO a partir do dímero, cujo comprimento de onda

associado é igual a 585,0 nm. Nos demais oligômeros é observado um aumento na banda onde há a transição do gap. Este aumento é proporcional ao aumento dos oligômeros. Verifica-se também valores muito próximos de comprimento de onda na transição HOMO-LUMO para o hexâmero e para pentâmero, 722 nm e 738 nm respectivamente. O que pode indicar uma convergência para este valor num polímero. Este resultado análogo ao obtido com o AM1.

Nos oligômeros paralelos somente a partir do trîmero é que a transição HOMO-LUMO ocorre com a maior força do oscilador (1,4196). Uma convergência no valor do comprimento de onda e um *red shift* também são observados.

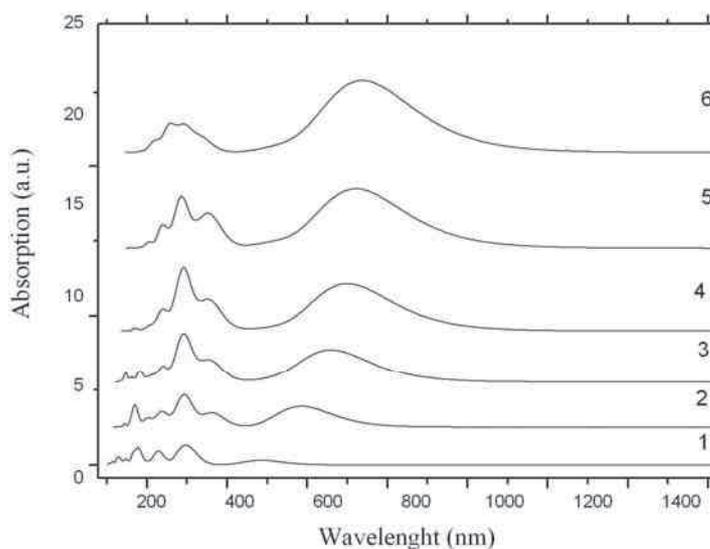


Figura 3.8: Espectro de absorção do BDT com conformação antiparalela, com carga nula. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trîmero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método PM3+ZINDO/S.

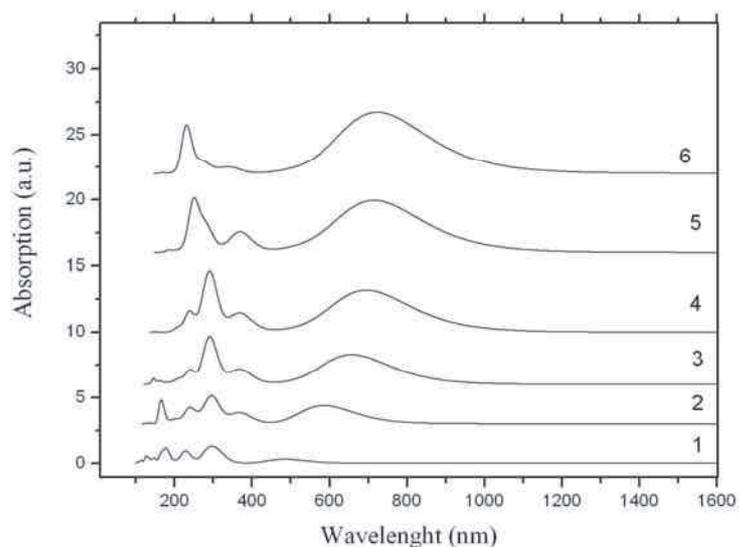


Figura 3.9: Espectro de absorção do BDT com conformação paralela, com carga nula. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método PM3+ZINDO/S.

Oligômeros com carga -2 PM3

Nos oligômeros antiparalelos ocorre para o monômero a maior força do oscilador em uma transição BP1-LUMO com comprimento de onda igual a 343,4 nm e uma transição em 470,3 nm do BP2 para LUMO. No dímero a força do oscilador igual a 1,5539 está associada a transição BP2-LUMO+2 e BP1-LUMO+1, que estão em torno do gap do sistema, encontra-se também para este oligômero uma transição do nível de defeito BP2 para o LUMO com força do oscilador de 0,6639 e comprimento de onda de 746,2 nm. A partir do trímero a força de oscilador máxima ocorre para as transições BP2-LUMO e BP1-LUMO+1, que estão entre a região do gap. Nesta configuração as transições mais importantes ocorrem num comprimento de onda maior que para o caso com carga nula com configuração paralela e antiparalela. No hexâmero as transições BP2-LUMO e BP1-LUMO+1 ocorrem em 926,2 nm.

Assim como no caso antiparalelo a partir do trímero é observado que a maior força do oscilador ocorre para transições entre os níveis BP2-LUMO e BP1-LUMO+1. Também é verificado um aumento no comprimento de onda associado a maior absorção quando comparado com o caso neutro. No hexâmero este comprimento é igual a 908,8 nm.

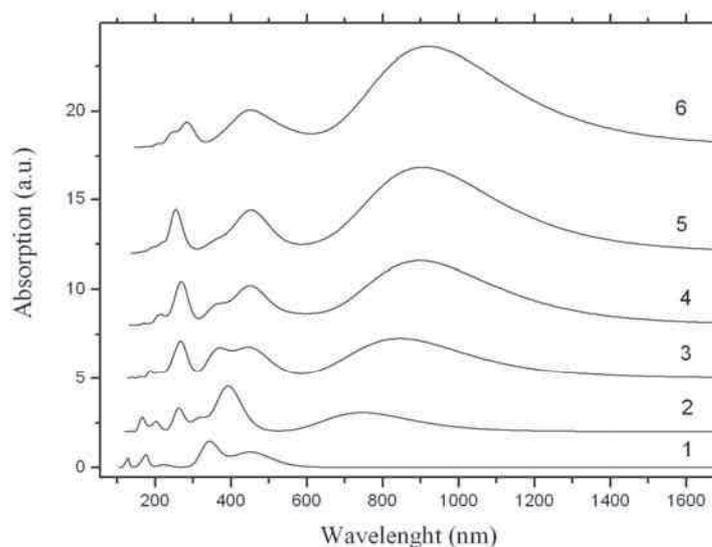


Figura 3.10: Espectro de absorção do BDT com conformação antiparalela, com carga -2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método PM3+ZINDO/S.

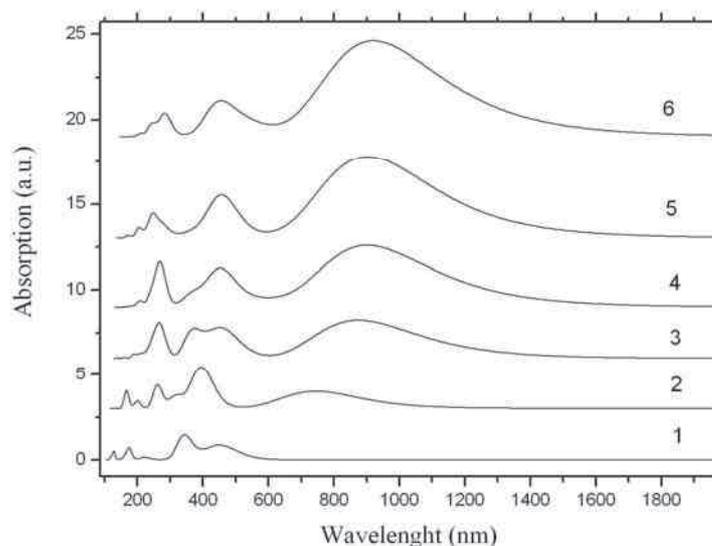


Figura 3.11: Espectro de absorção do BDT com conformação paralela, com carga -2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método PM3+ZINDO/S.

Oligômeros com carga +2 PM3

As principais transições que ocorrem nos oligômeros antiparalelos são HOMO para BP1 e HOMO-1 para BP2. Porém só possuem a maior força do oscilador para oligômeros a partir do tetrâmero. No hexâmero estas transições possuem força do oscilador e energia de excitação iguais a 4,9670 e 787,4 nm respectivamente.

Um resultado análogo é verificado para o caso paralelo.

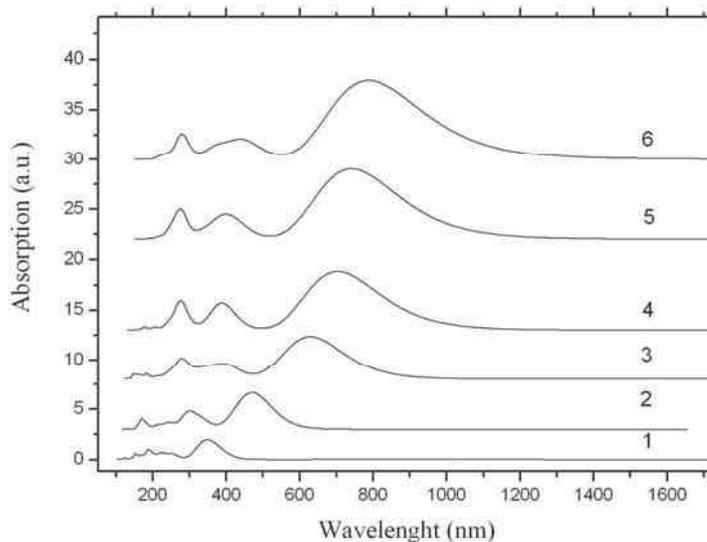


Figura 3.12: Espectro de absorção do BDT com conformação antiparalela, com carga +2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método PM3+ZINDO/S.

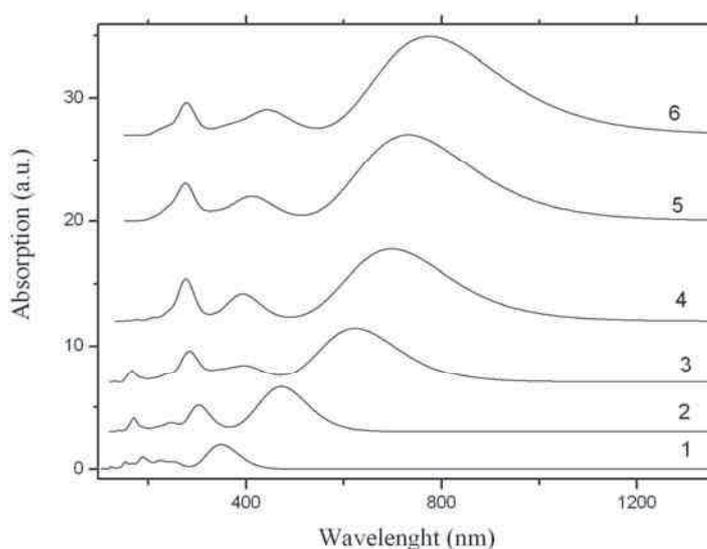


Figura 3.13: Espectro de absorção do BDT com conformação paralela, com carga +2. Com (1) monômero, (2) dímero, (3) trímero, (4) tetrâmero, (5) pentâmero e (6) hexâmero obtidos com o método PM3+ZINDO/S.

Todas as tabelas associadas com os espectros de absorção mostrados podem ser vistas no apêndice B.

Resultados com o método DFT(6-31G, B3LYP)

Os resultados para o espectro de absorção do BDT foram obtidos para sistemas antiparalelos, com carga nula.

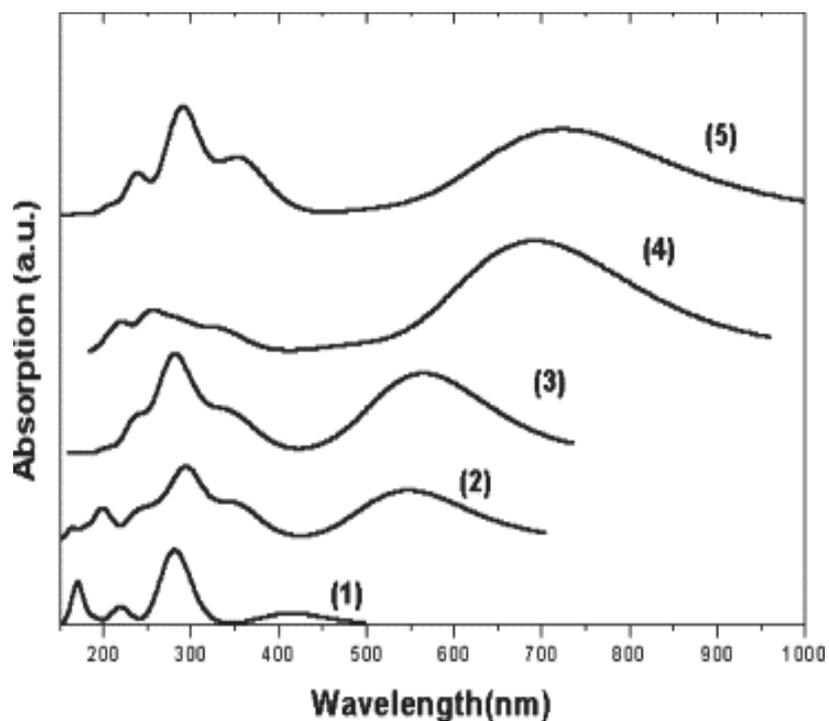


Figura 3.14: Espectro de absorção do BDT com carga nula, Onde (1), (2), (3), (4) e (5) indicam monômero, dímetro, trímero, tetrâmero e pentâmero.

Além das geometrias paralelas e antiparalelas, foram feitos cálculos com outras geometrias, podemos ver na figura 3.15 uma possível forma para o trímero além das formas paralela e antiparalela.

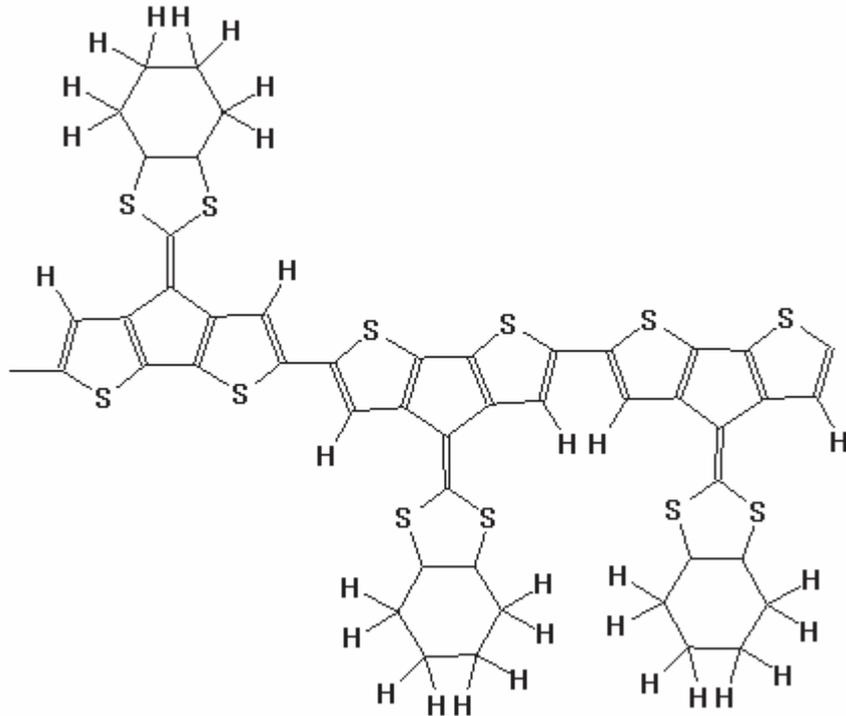


Figura 3.15: Possível configuração para o trímero.

Para o trímero temos o conjunto de configurações: (a) antiparalela 1 (*dud*), (b) paralela (*ddd*), e (c) antiparalela 2 (*uud*) (*d* significa down e *u* significa up). Para o tetrâmero temos cinco possibilidades (a) *dudu*, (b) *ddd*, (c) *duuu* e (d) *duud*. Para o Pentâmero temos: (a) *dudud*, (b) *dddd*, (c) *ddudu*, (d) *uuduu*, (e) *duudu*, (f) *dnuud*.

Os resultados de espectro de absorção obtidos com os métodos AM1 e PM3 para os oligômeros com carga nula nas conformações paralelas e antiparalelas exibiram uma redução no valor do gap conforme o aumento do número de monômeros. Quando dopados ocorre o surgimento de novos picos no espectro de absorção associados com os níveis de defeitos que surgem. Verifica-se também uma redução no valor do gap conforme o aumento do número de monômeros.

Os oligômeros com configuração paralela apresentam valores do momento de dipolo quase igual a um múltiplo inteiro do momento de dipolo do monômero, como se ocorresse a soma dos momentos de dipolos dos monômeros. Os casos antiparalelos exibem valores de momento de dipolo que é próximo ao valor da diferença entre a soma dos monômeros *up* e a soma dos monômeros *down*.

O calor de formação e a energia do estado fundamental das diferentes configurações sugerem uma probabilidade igual de ocorrência das geometrias citadas [1].

Tabela 3.1: Momento de dipolo, calor de formação(AM1 e PM3) e Energia eletrônica para diversos oligômeros do BDT [1].

Oligomeros	Momento de Dipol (Debye)	Calor de formação, ΔF (Kcal/mol)	Momento de Dipol (Debye)	Calor de formação, ΔF (Kcal/mol)	Momento de Dipol (Debye)	Energia Eletronica (Kcal/mol)
	PM3		AM1		DFT/6-31G	
BDT (m)	4.1	104.5	2.1	85.8	6.81	-1387184.05
BDT (d) ^a	0.0	212.5	0.0	173.4	0.11	-2773636.09
BDT (d) ^b	7.9	212.1	3.9	173.8	13.01	-2773634.25
BDT (tr) ^a	4.0	324.5	2.1	262.6	6.74	-4160076.64
BDT (tr) ^b	11.6	323.6	6.6	264.4	17.94	-4160073.27
BDT (tr) ^c	3.9	324.0	2.3	263.6	6.07	-4160075.11
BDT (tetr) ^a	0.0	432.9	0.0	349.6	1.80	-5546523.93
BDT (tetr) ^b	14.9	431.5	8.7	352.4	21.95	-5546518.41
BDT (tetr) ^c	7.7	431.9	4.7	351.4	12.68	-5546521.48
BDT (tetr) ^d	0.3	432.4	0.4	350.5	0.30	-5546522.09
BDT (pent) ^a	3.9	541.7	2.1	438.7	6.72	-6932964.48
BDT (pent) ^b	17.8	539.8	10.5	440.5	28.60	-6932963.25
BDT (pent) ^c	3.9	544.2	2.4	439.4	6.70	-6932965.02
BDT (pent) ^d	11.3	543.7	6.8	440.2	19.98	-6932963.87
BDT (pent) ^e	3.9	543.1	2.4	439.6	6.67	-6932964.04
BDT (pent) ^f	3.8	543.7	2.7	440.5	6.65	-6932964.35

Densidade de Estados

Utilizamos para o cálculo da densidade de estados o programa B3J, que considera todos os orbitais de valência no Hamiltoniano tipo tight binding. O fato da molécula do BDT ser não plana impossibilita usar a separabilidade sigma pi.

Os orbitais do tipo p, devido a sua geometria, apresentam um overlap nulo entre orbitais p com orientações ortogonais se estão no mesmo plano (figura 3.13).

Como a molécula do monômero do BDT possui uma geometria fora do plano, há uma interação entre os orbitais Pz, com os orbitais Px, Py e S. Quando ocorre essa situação temos um overlap não nulo entre orbitais ortogonais P e o orbital S (figura 3.16).

Os resultados foram obtidos com a otimização de oligômeros de BDT via AM1 e PM3. Retiramos as coordenadas do oligômero sem efeito de borda e construímos um Hamiltoniano através da teoria de Huckel para todos os casos. Aqui será referido a obtenção da densidade de estados obtido via AM1 ou PM3, quando a geometria do oligômero for obtida via estes métodos, mas não o Hamiltoniano.

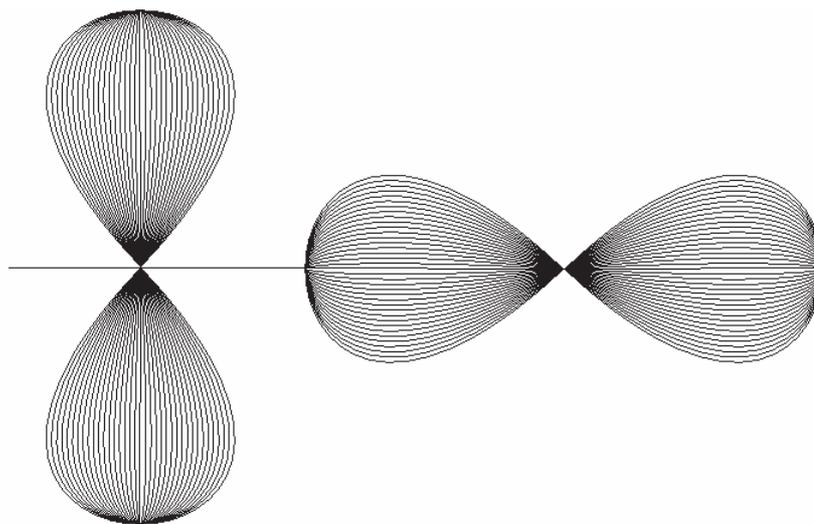


Figura 3.16: Representação de orbitais ortogonais no mesmo plano. Nesta situação o overlap é nulo.

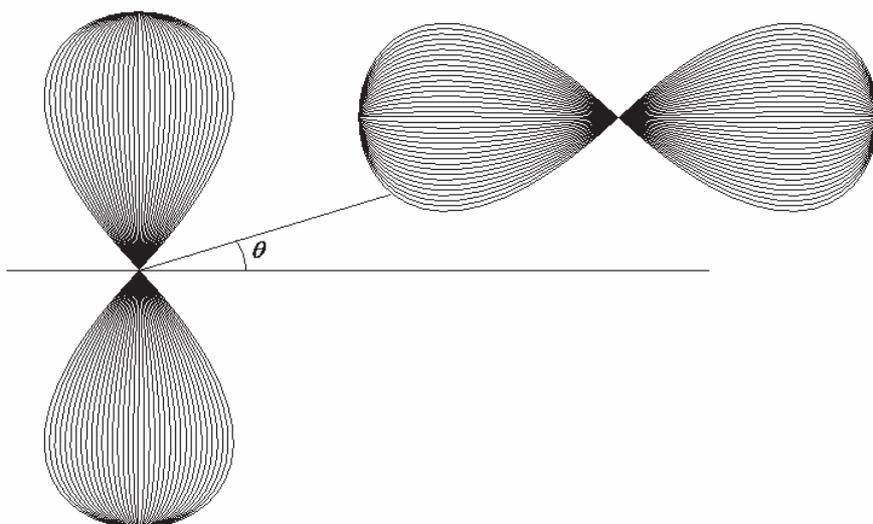


Figura 3.17: Representação de orbitais ortogonais fora do plano. Nesta situação o overlap não é nulo entre estes orbitais.

O programa B3J utiliza as coordenadas dos átomos para obter os overlaps entre os orbitais. Estes cálculos são feitos utilizando as fórmulas do artigo de Mulliken *et. al* [2], e de Slater *et. al* [3].

Para obter os elementos do Hamiltoniano, utilizamos a parametrização de Clementi[4].

Foram utilizadas geometrias obtidas via AM1 e PM3 que foram submetidas a dopagem do tipo n e p, em vários níveis de intensidade. Verificamos a formação de defeitos do tipo bipólaron, onde a estrutura com a forma quinóide se encontra entre as duas formas aromáticas. Em analogia a sistemas moleculares utilizaremos o termo HOPO (*highest Occupied Polimeric Orbital*).

Obtivemos o quadrado do coeficiente da função de onda, no qual é utilizado o método Inverse Iteration [4].

Para obter resultados de polímeros dopados o hamiltoniano é construído de maneira a reproduzir regiões com defeito. Intercalamos de forma ordenada ou aleatória defeitos obtidos através da otimização com os métodos AM1 ou PM3

Resultados AM1

Distribuição Ordenada de Defeitos (bipólaron com carga-2) Configuração

Paralela

A densidade de estados do BDT ocupa um intervalo de energia muito extenso, todos os resultados com dopagem foram mostrados em uma região de -20 eV até 0 eV.

O eixo horizontal da densidade de estados são os autovalores. O eixo vertical é o número de estados por autovalor.

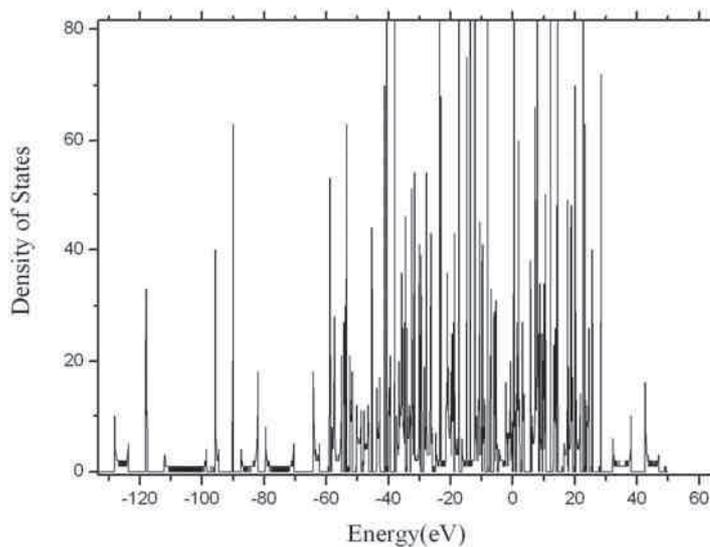


Figura 3.18: Densidade de Estados do BDT para sistema neutro com configuração paralela. Obtido via AM1.

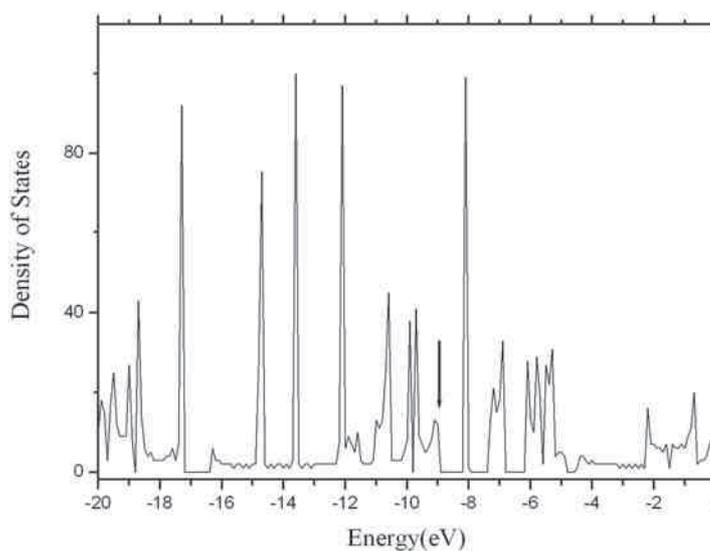


Figura 3.19: Intervalo de Energia em torno do gap na Densidade de Estados do BDT para sistema neutro com configuração paralela. A seta indica o HOPO igual a -9eV, gap em torno de 1eV. Obtido via AM1.

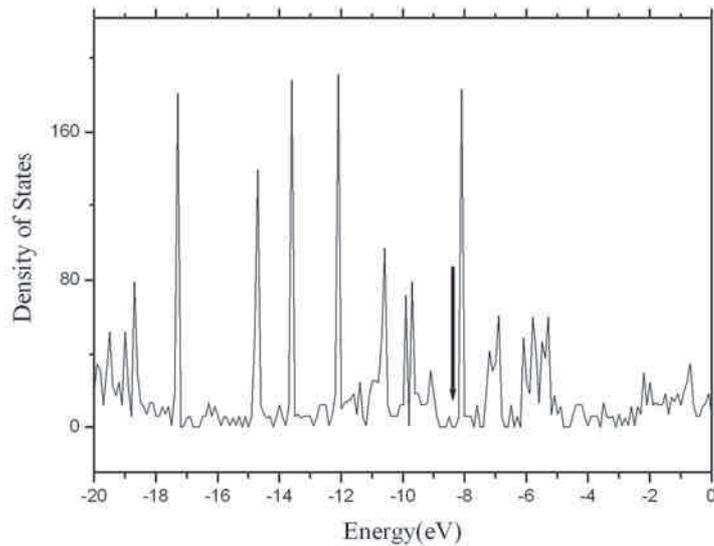


Figura 3.20: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado negativamente com 3% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOPO igual a $-8,5\text{eV}$, gap em torno de $0,2\text{ eV}$. Obtido via AM1.

Pode-se verificar um deslocamento no HOPO do estado não dopado para uma dopagem de 3%(Figura 3.20) e uma redução do gap para $0,2\text{ eV}$. Observa-se um valor constante no nível de fronteira (HOPO) para outras intensidades de dopagem, existindo apenas um aumento no número de estados de defeitos.

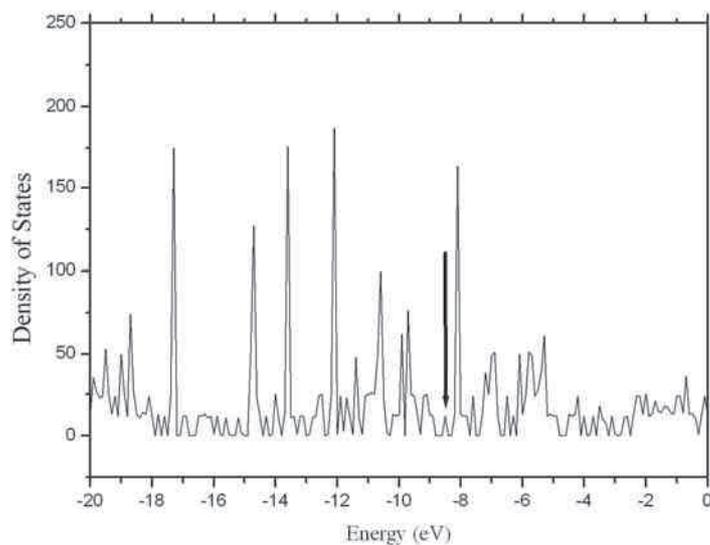


Figura 3.21: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado negativamente com 6% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOPO igual a $-8,5\text{ eV}$. Obtido via AM1. Valor do gap reduzido para $0,2\text{ eV}$

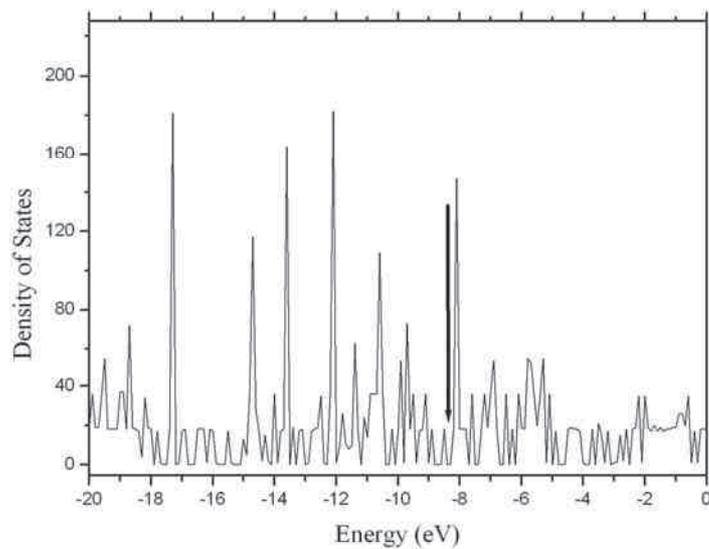


Figura 3.22: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado negativamente com 10% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOMO igual a -8,5eV. Obtido via AM1. Valor do gap reduzido para 0,2 eV

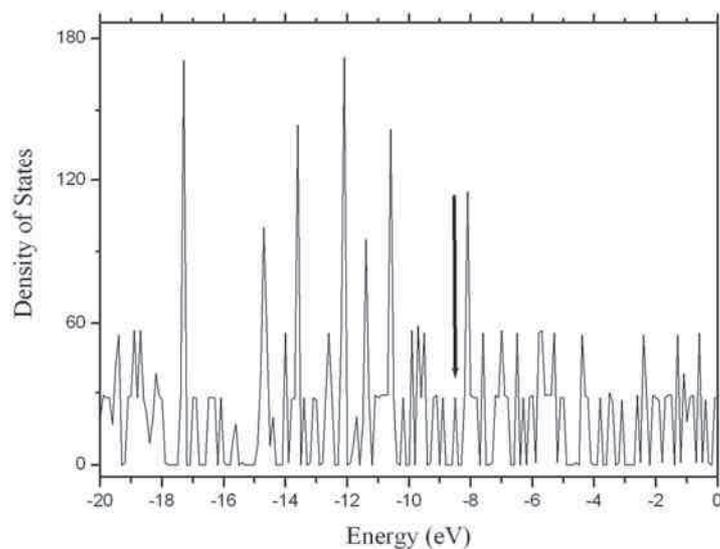


Figura 3.23: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado negativamente com 16% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOMO igual a -8,5 eV. Obtido via AM1. Valor do gap reduzido para 0,2 eV

Distribuição Ordenada de Defeitos (bipólaron com carga-2) configuração antiparalela

Os resultados mostraram que não há uma mobilidade do HOPO, porém é verificado para 1% de dopagem um fechamento de gap e níveis sobrepostos no HOPO.

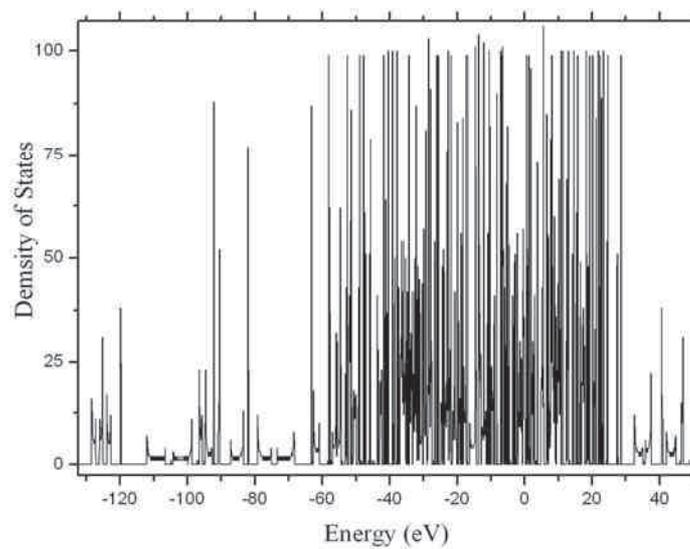


Figura 3.24: Densidade de Estados do BDT para sistema neutro com configuração antiparalela. Obtido via AM1.

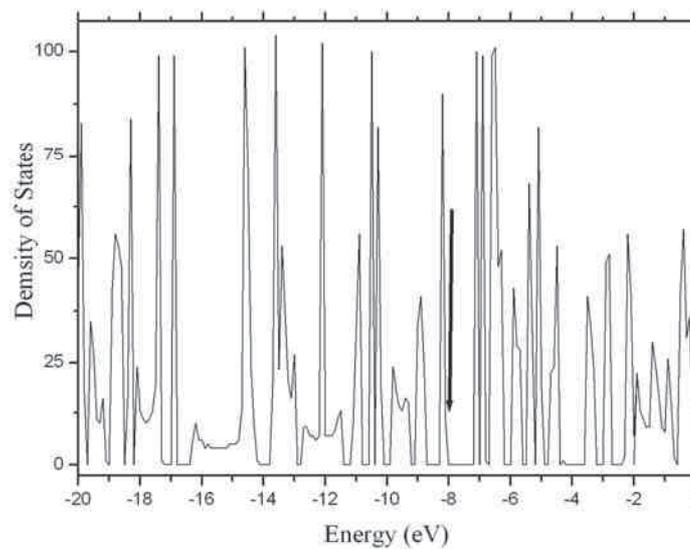


Figura 3.25: Densidade de Estados do BDT para sistema neutro com configuração antiparalela, região próxima ao gap ampliada. Obtido via AM1. A seta indica o HOMO igual a -8,1 eV, gap em torno de 1 eV.

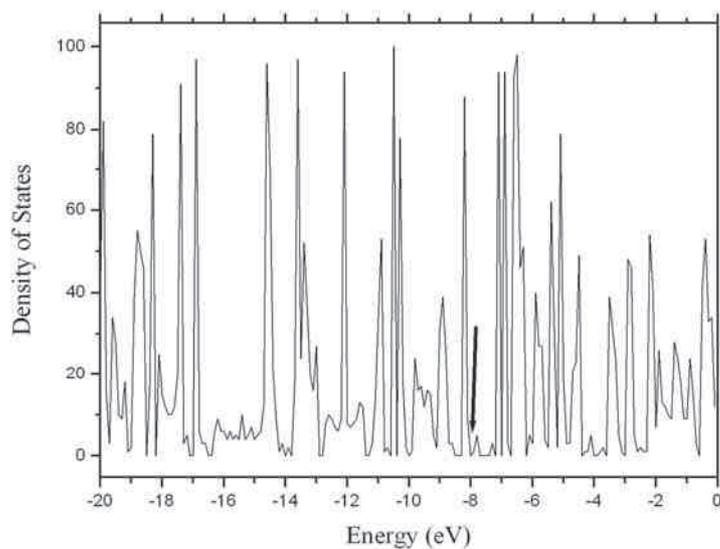


Figura 3.26: Densidade de Estados do BDT para sistema 1% dopado com configuração antiparalela. Obtido via AM1. Com fechamento de gap. A seta indica um valor do HOPO em torno de -8.1eV.

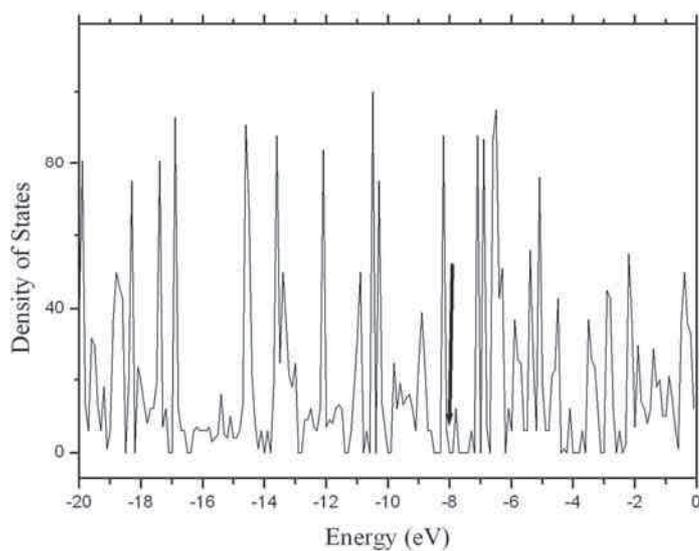


Figura 3.27: Densidade de Estados do BDT para sistema 3% dopado com configuração antiparalela. Obtido via AM1. A seta indica o HOPO em torno de -8,2 eV. Gap de 0,1eV

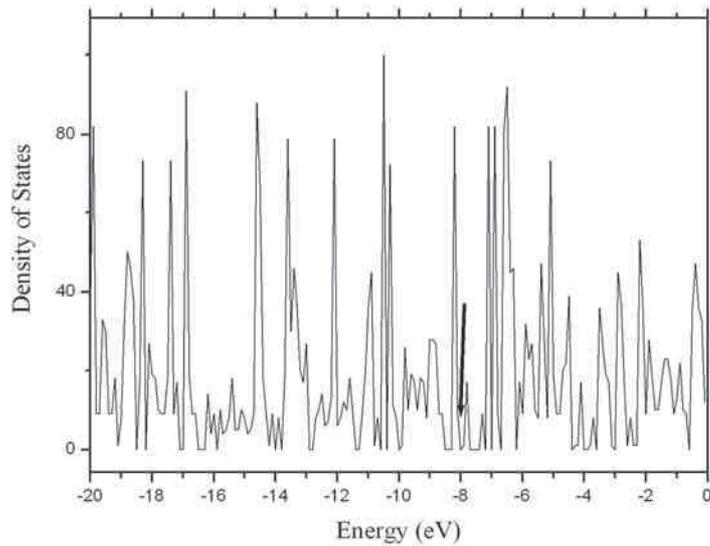


Figura 3.28: Densidade de Estados do BDT para sistema 5% dopado com configuração antiparalela. Obtido via AM1. Gap de 0,2 eV

Apesar do aumento na dopagem, em alguns casos há uma abertura no gap que varia de 0,1 e 0,2 eV. A principal característica desse sistema é a não mobilidade do nível de fermi.

Com 8%(figura 3.29) de dopagem, Além do aumento na quantidade de níveis de defeito não se verifica uma alteração qualitativa na densidade de estados.

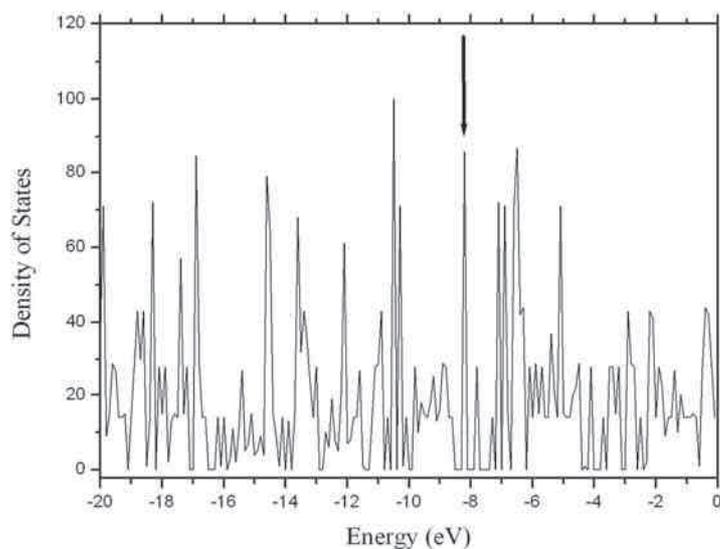


Figura 3.29: Densidade de Estados do BDT para sistema 8% dopado com configuração antiparalela. Obtido via AM1. Fechamento de gap. Nível HOPO (indicado na seta) igual a -8,2 eV

Distribuição Ordenada de defeitos (bipólarons com carga+2) configuração paralela

Com 3% de dopagem (Figura 3.30) já é verificado um fechamento de gap, o HOPO possui valor igual ou muito próximo do LUPO, a diferença energética entre esses níveis é menor que a discretização de energia adotada. O valor do HOPO está em torno de -9 eV.

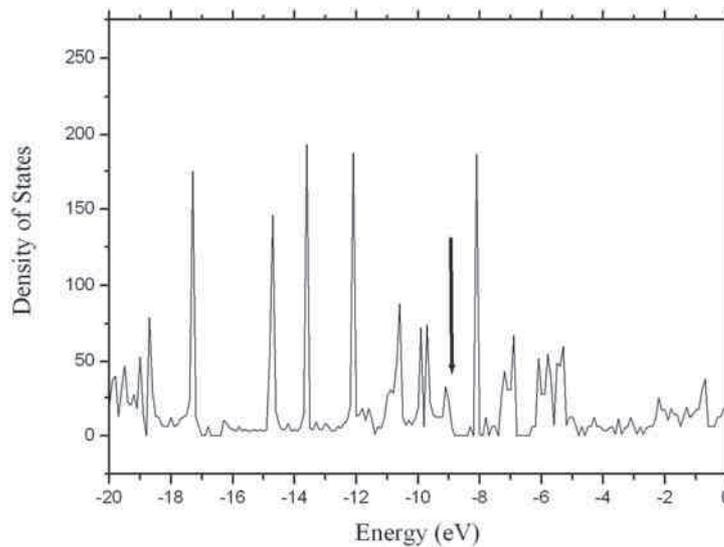


Figura 3.30: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado positivamente com 3% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOPO igual a -9 eV. Obtido via AM1. Com fechamento de gap.

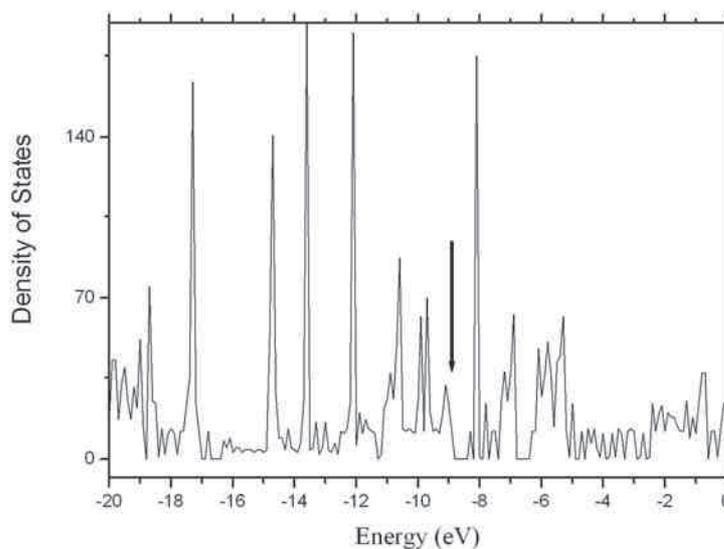


Figura 3.31: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado positivamente com 6% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOPO igual a -9 eV. Obtido via AM1.

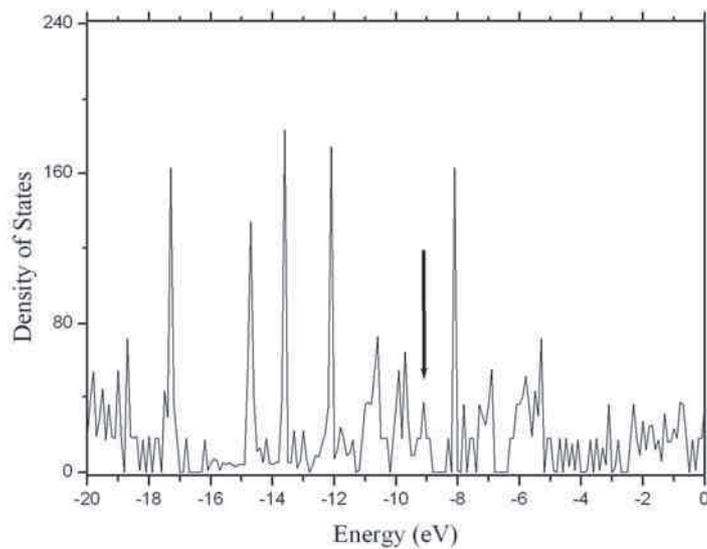


Figura 3.32: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado positivamente com 9% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOPO igual a -9,1 eV. Obtido via AM1.

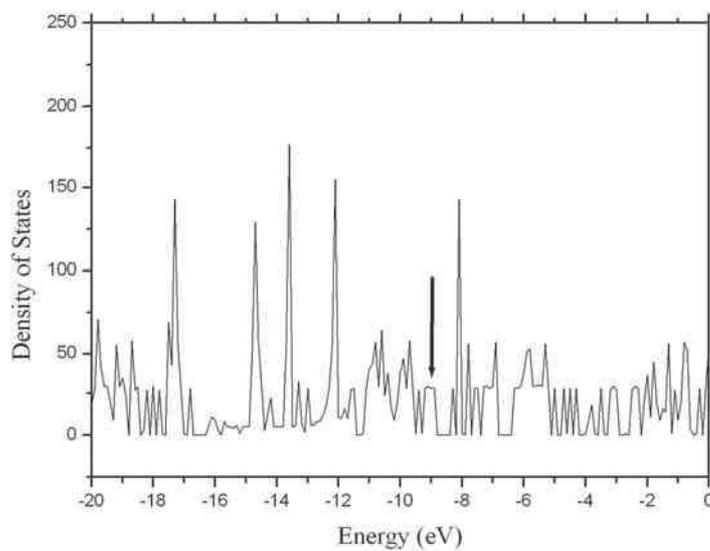


Figura 3.33: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado positivamente com 16% de defeitos com configuração paralela. A seta indica o HOPO igual a -9,1eV. Obtido via AM1.

Distribuição ordenada de defeitos (bipolarons com carga+2) configuração antiparalela

Não se observa uma mobilidade do HOPO, ocorre uma grande formação de níveis onde antes se localizava o gap.

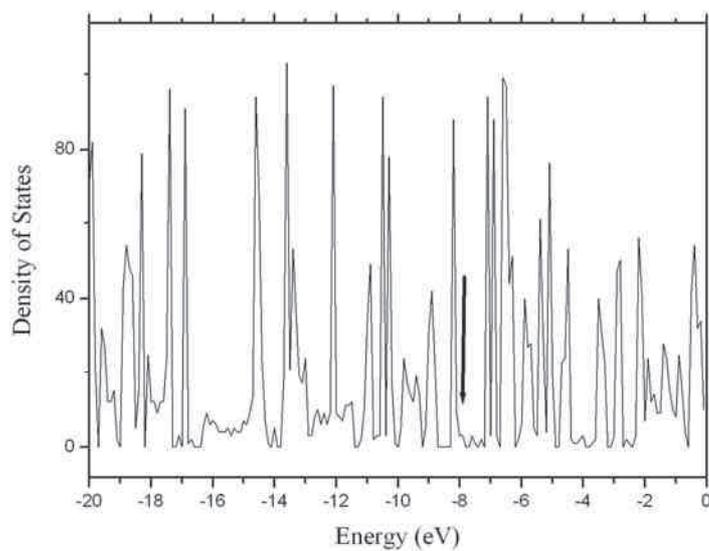


Figura 3.34: Densidade de Estados do BDT para sistema 1% dopado positivamente com configuração antiparalela. A seta indica o HOMO igual a -8,1 eV. Obtido via AM1. Com fechamento de gap.

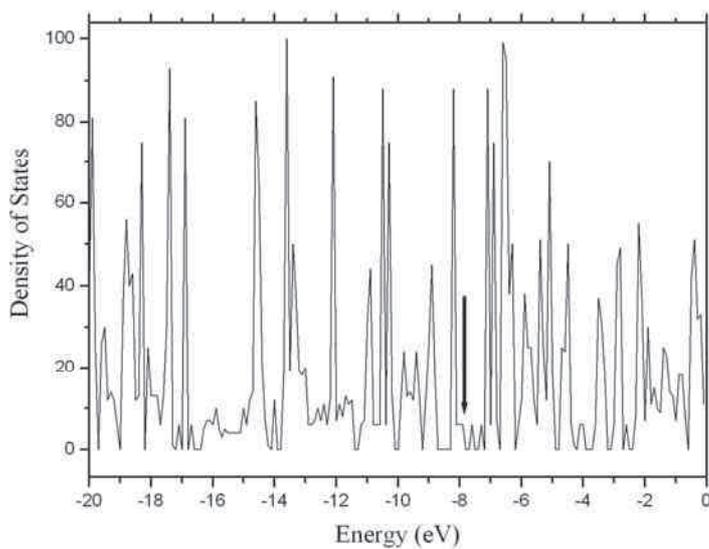


Figura 3.35: Densidade de Estados do BDT para sistema 3% dopado positivamente com configuração antiparalela. A seta indica o HOPO igual a -8,1 eV. Obtido via AM1. Com fechamento de gap.

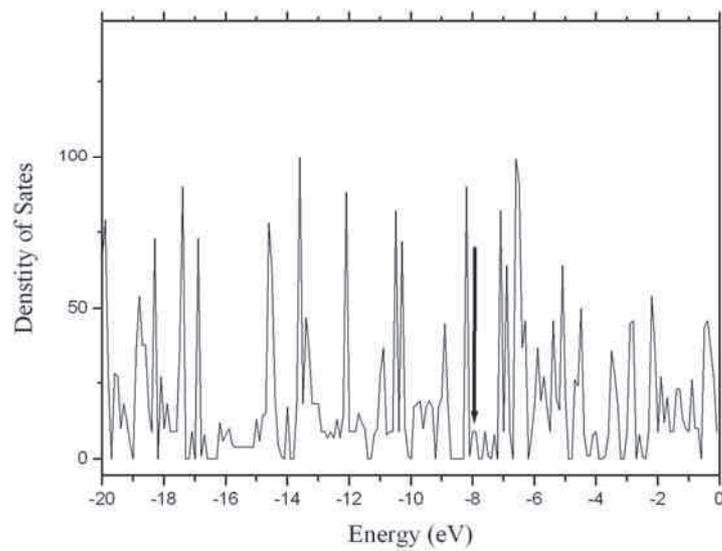


Figura 3.36: Densidade de Estados do BDT para sistema 5% dopado positivamente com configuração antiparalela. A seta indica o HOPO igual a -8,1 eV. Obtido via AM1. Com fechamento de gap.

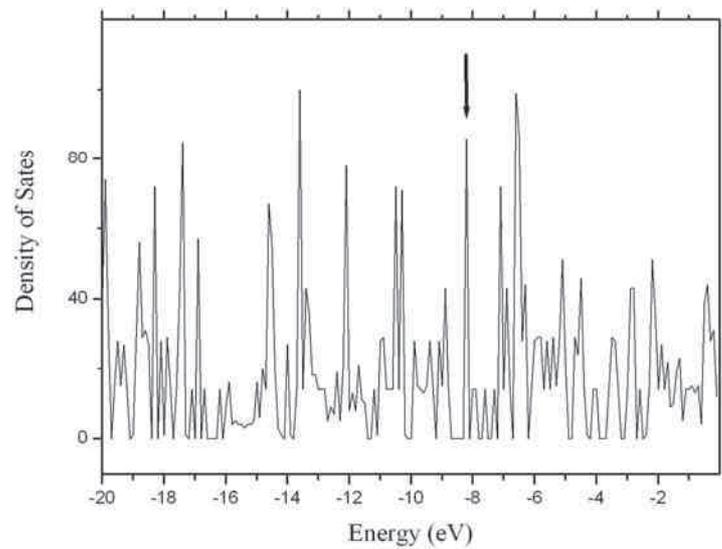


Figura 3.37: Densidade de Estados do BDT para sistema 8% dopado positivamente com configuração antiparalela. A seta indica o HOPO igual a -8,2 eV. Obtido via AM1. Com fechamento de gap.

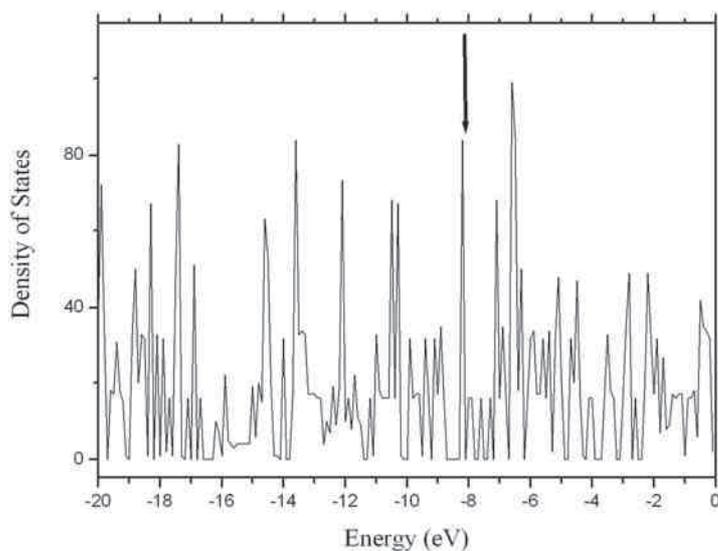


Figura 3.38: Densidade de Estados do BDT para sistema 10% dopado positivamente com configuração antiparalela. Obtido via AM1. Com gap de 0,1 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,2 eV.

Na figura 3.38 podemos notar um grande aumento na quantidade de níveis de defeito, assim como um pequeno deslocamento do HOPO à esquerda, exibindo tendência observada na figura 3.37.

Resultados PM3

Configuração Antiparalela

Assim como para as estruturas otimizadas via AM1, a densidade de estados do BDT é mostrada na figura 3.39 em um intervalo de energia muito extenso. Os resultados com dopagem são mostrados num intervalo de -20 a 0 eV.

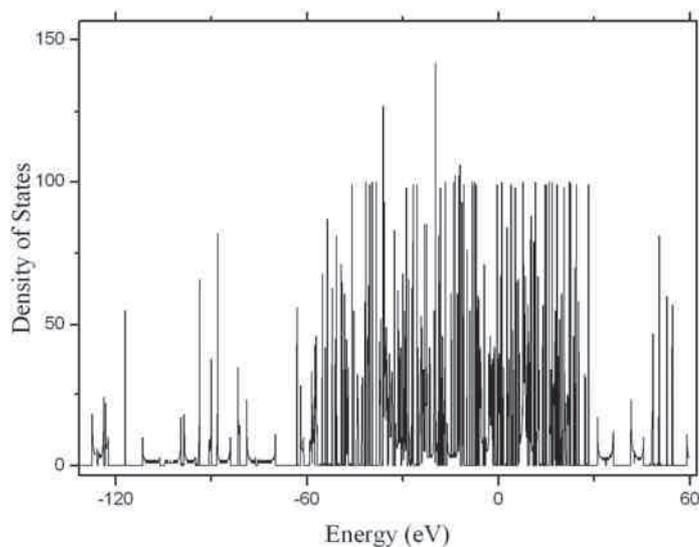


Figura 3.39: Densidade de Estados do BDT para sistema neutro com configuração antiparalela. Obtido via PM3.

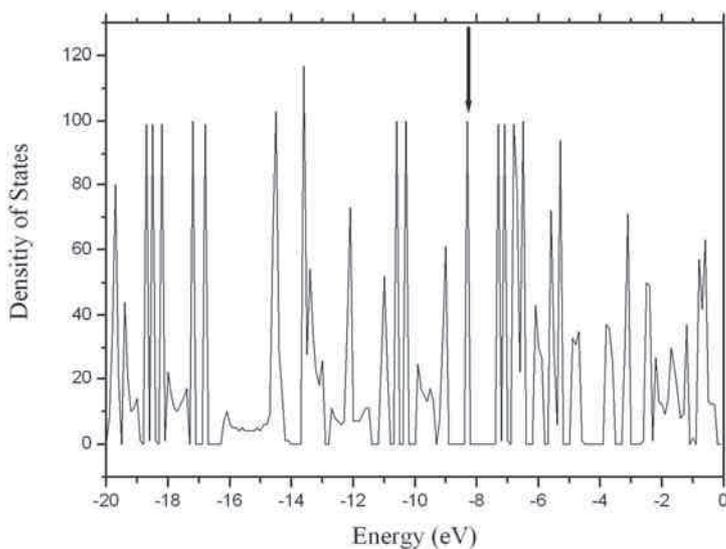


Figura 3.40: Densidade de Estados do BDT para sistema neutro com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a $-8,3$ eV, gap em torno de $0,9$ eV.

Resultados com bipólaron de carga -2

Ocorreu um fechamento no gap do BDT para todos os níveis de dopagem, os níveis de defeitos se formaram num pico intenso em $-8,3$ eV. Não foi observado deslocamento do HOPO.

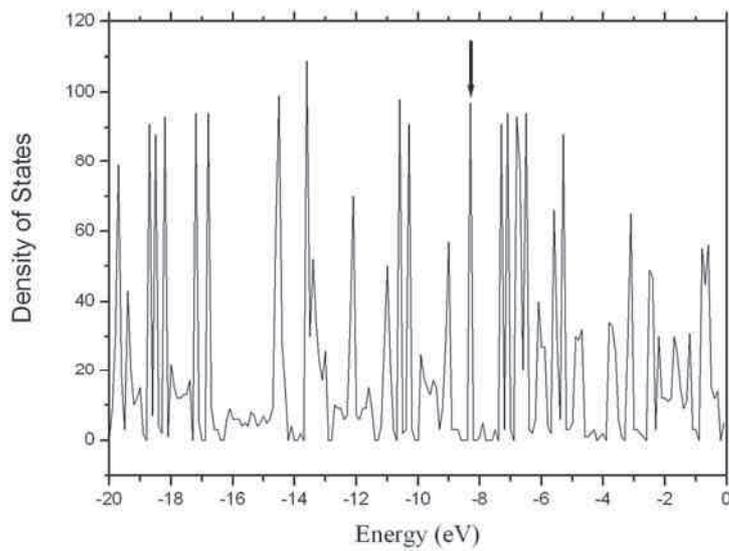


Figura 3.41: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado 1% com carga negativa com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,3 eV

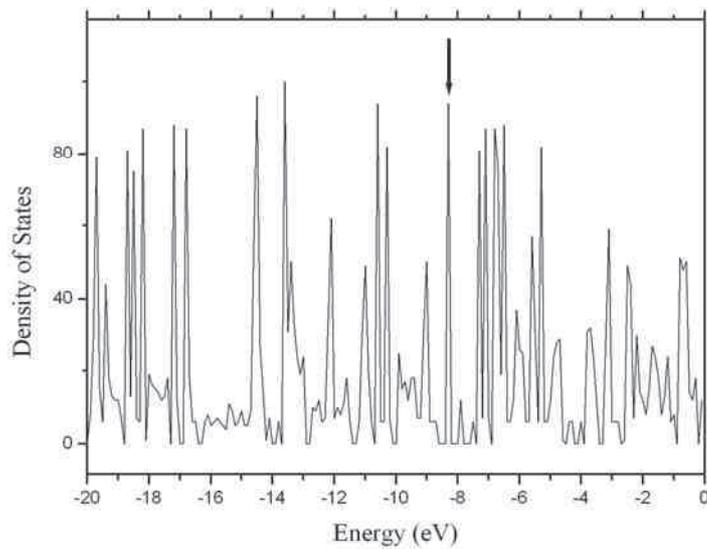


Figura 3.42: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado 3% com carga negativa com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a 8,3 eV.

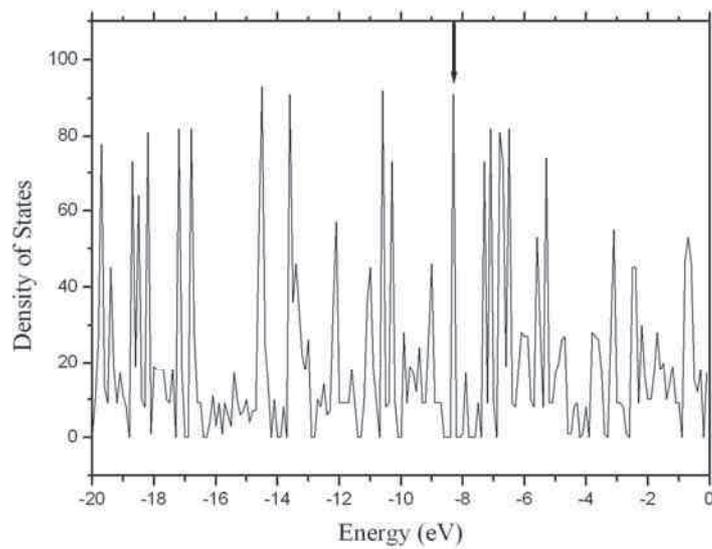


Figura 3.43: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado 5% com carga negativa com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,3 eV

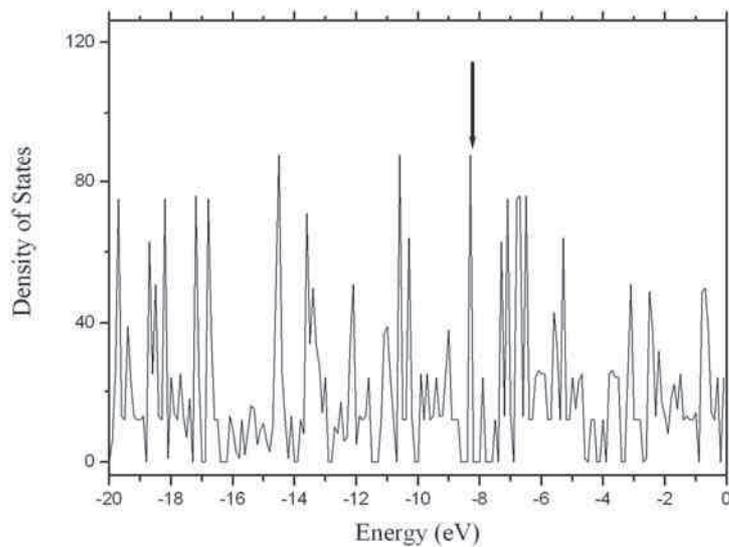


Figura 3.44: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado 7% com carga negativa com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,3 eV.

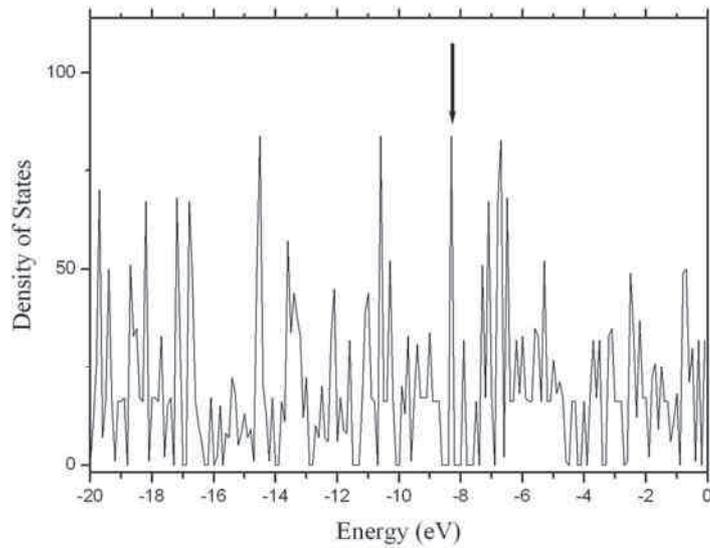


Figura 3.45: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado 10% com carga negativa com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,3 eV

Resultados com bipólarons de carga +2

Foi obtido um resultado análogo ao caso com dopagem negativa. Onde o nível HOPO não desloca e ocorre um fechamento de gap junto com formação de níveis de defeito, que aumentam conforme o aumento de dopagem.

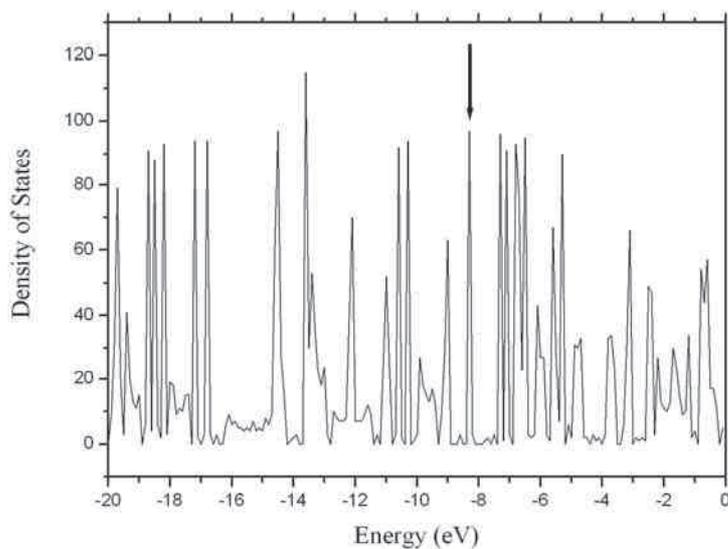


Figura 3.46: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado com carga positiva 1% com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,3 eV.

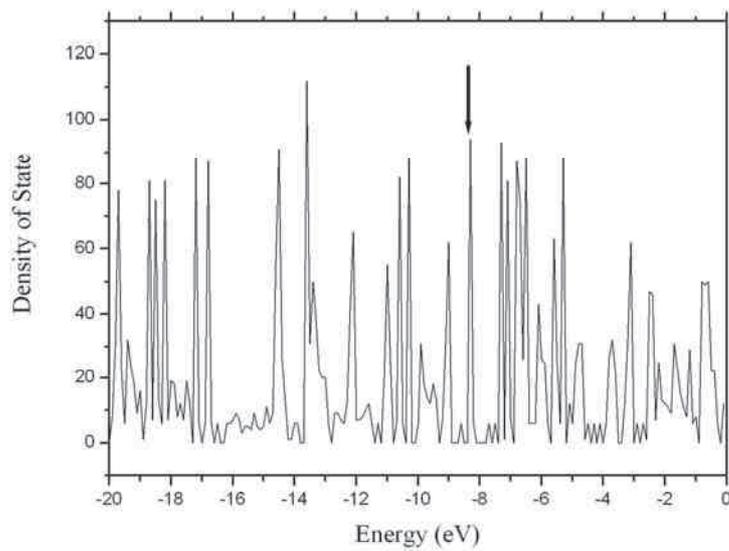


Figura 3.47: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado com carga positiva 3% com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual -8,3 eV

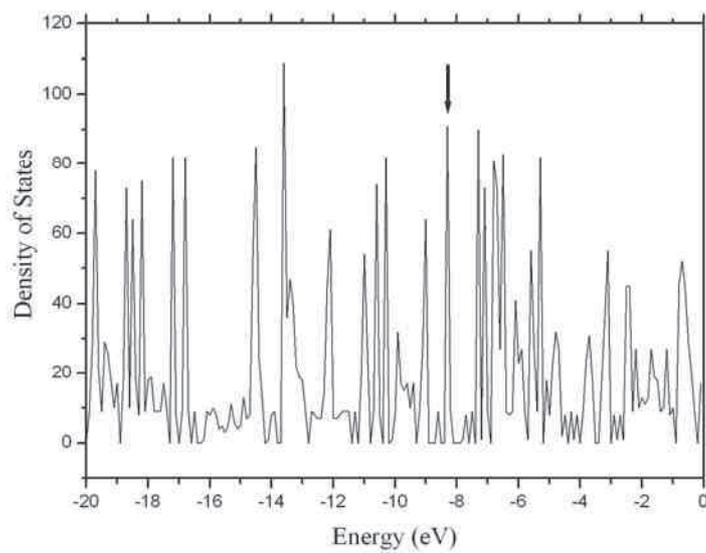


Figura 3.48: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado com carga positiva 5% com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a-8,3 eV.

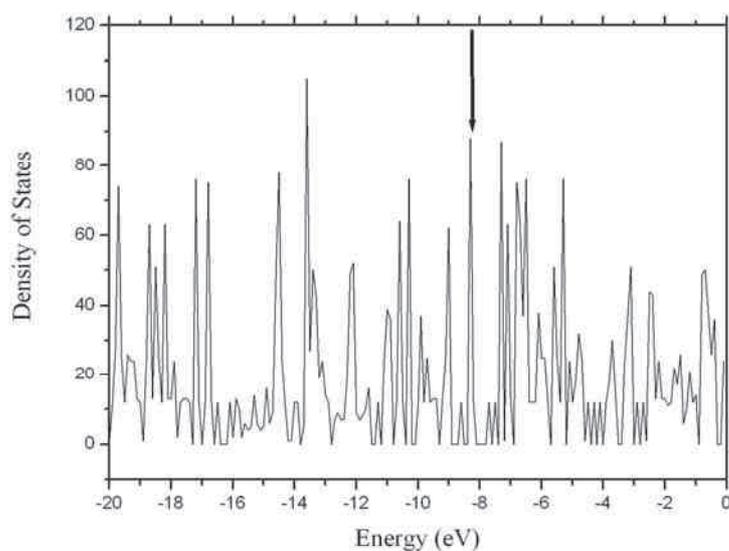


Figura 3.49: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado com carga positiva 7% com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual -8,3 eV.

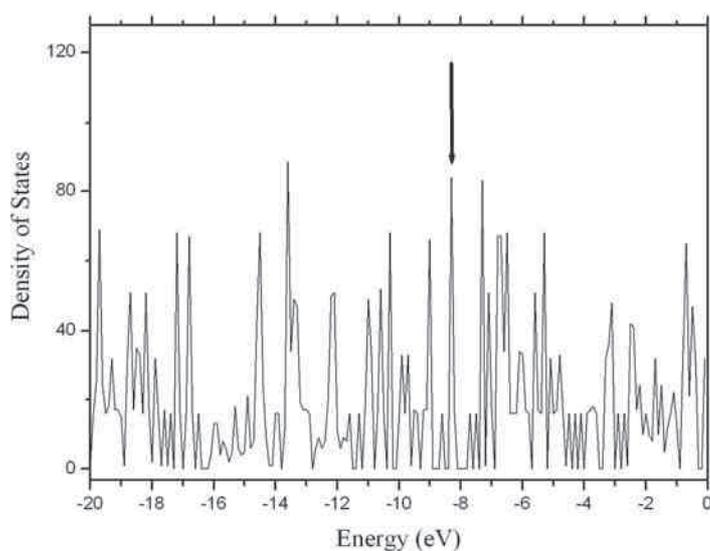


Figura 3.50: Densidade de Estados do BDT para sistema dopado com carga positiva 10% com configuração antiparalela. Obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,3 eV

Configuração paralela PM3

Um comportamento análogo ao obtido com o método AM1 é observado. Tanto os dopados com cargas positivas e negativas (paralelos e antiparalelos).

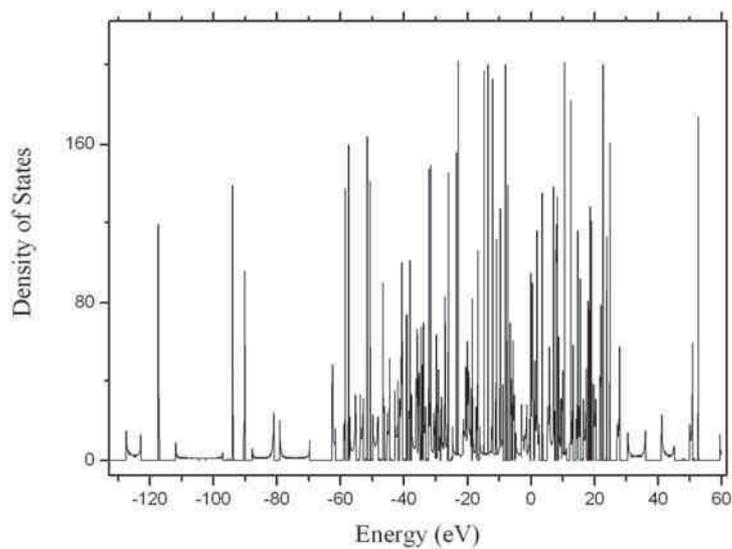


Figura 3.51: Densidade de Estados do BDT com conformação paralela com geometria obtida via PM3.

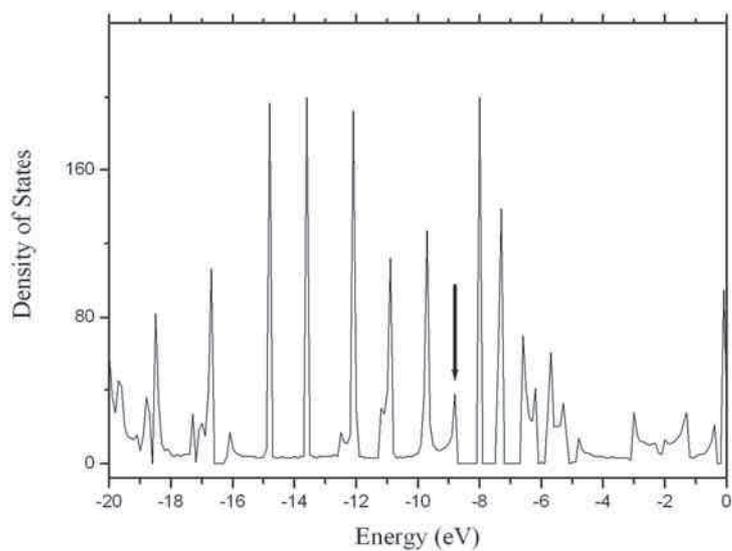


Figura 3.52: Densidade de estados do BDT puro mostrando apenas a região próxima ao gap. A seta indica o HOMO igual a -8,9 eV

Resultados com bipólarons com carga (-2).

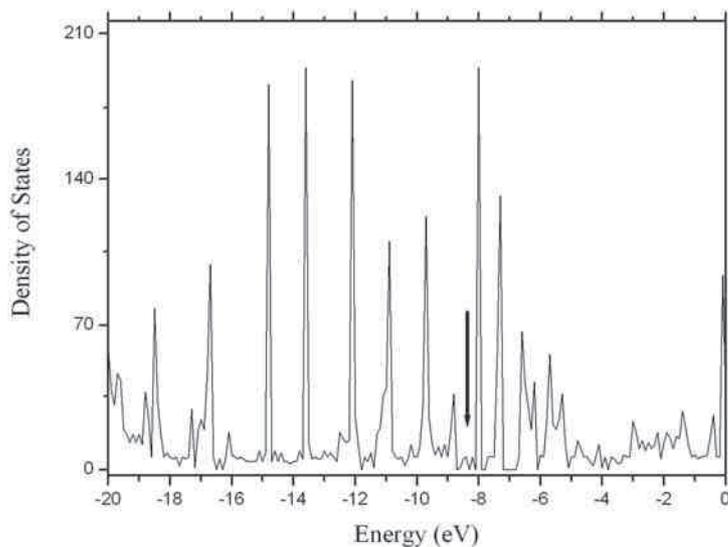


Figura 3.53: Densidade de estados do BDT dopado com carga negativa (3%), com geometria obtida via PM3. Defeitos distribuídos ordenadamente. Com energia de gap em torno de 0,1 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,4 eV.

Um deslocamento é observado no HOPO e uma grande redução no valor do gap (0,1eV) é observada com a dopagem de 3%(figura 53). Nota-se a formação de dois níveis onde antes havia o gap. O HOPO antes localizado em -8,9 eV, desloca-se para -8,4 eV.

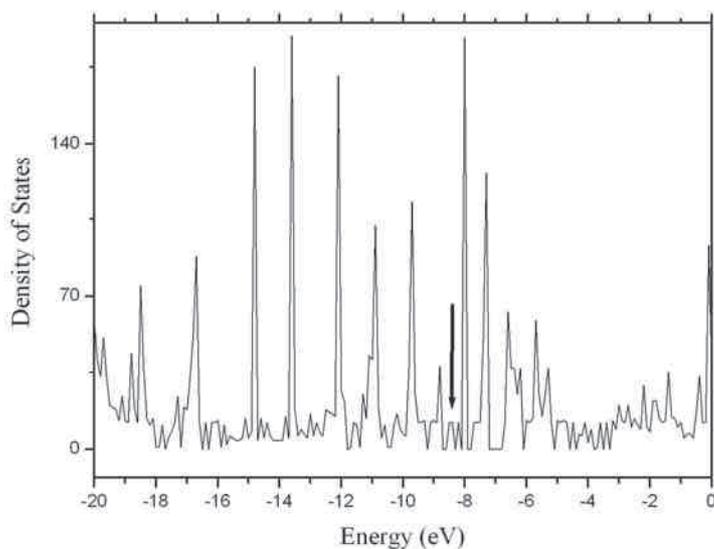


Figura 3.54: Densidade de estados do BDT dopado com carga negativa (6%), com geometria obtida via PM3. Defeitos distribuídos ordenadamente. Com energia de gap em torno de 0,1 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,4 eV.

Com o aumento da dopagem nota-se o aumento dos níveis de defeito. Na figura 3.56, com uma dopagem de 16% pode-se inferir a formação de um abanda no gap.

Em nenhuma dopagem é verificado o fechamento total do gap, a redução deste para 0,1 eV permanece constante em todas as outras dopagens.

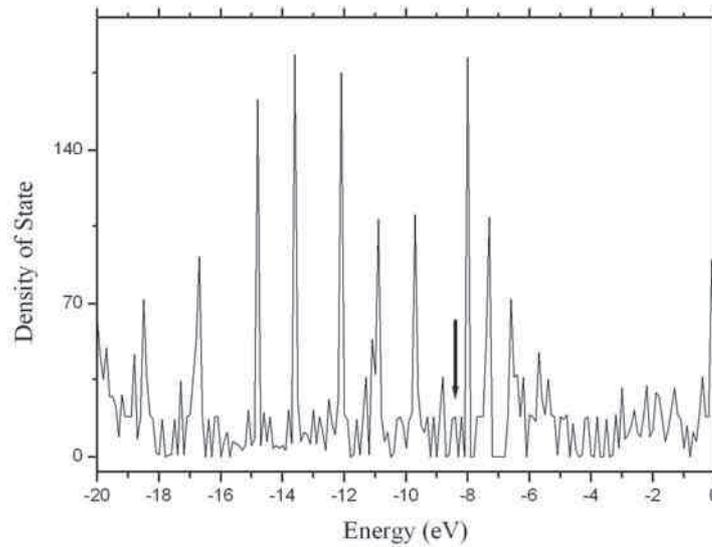


Figura 3.55: Densidade de estados do BDT dopado com carga negativa (9%), com geometria obtida via PM3. Defeitos distribuídos ordenadamente. Com energia de gap em torno de 0,1 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,4 eV.

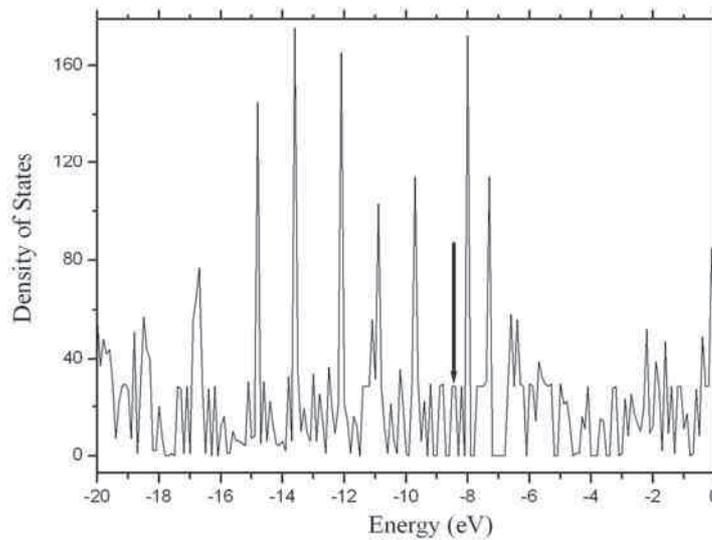


Figura 3.56: Densidade de estados do BDT dopado com carga negativa (16%), com geometria obtida via PM3. Defeitos distribuídos ordenadamente. Com energia de gap em torno de 0,1 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,4 eV.

Resultados com bipólarons de carga +2

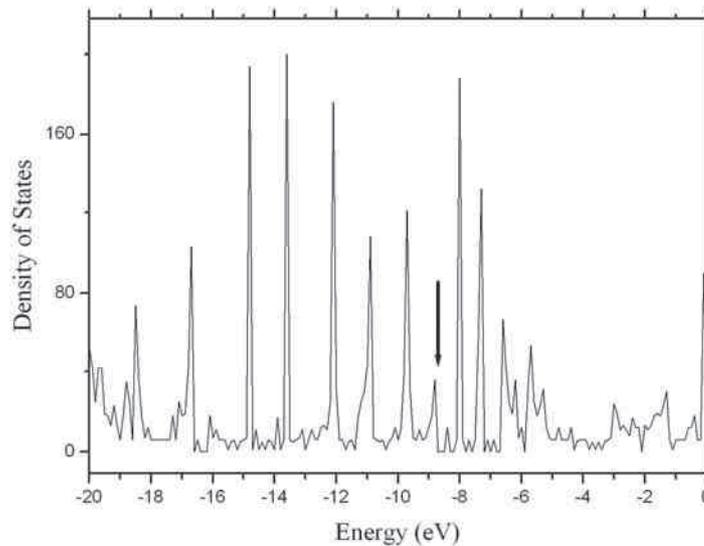


Figura 3.57: Densidade de estados do BDT dopado com carga positiva com (3%) de defeitos, com geometria obtida via PM3, redução de gap para 0,4 eV. A seta indica o HOPO com valor igual a -8,8 eV.

Com uma dopagem de 3%(figura 3.57) ocorre uma redução do gap para 0,4 eV. Este resultado apresenta uma diferença ao obtido com o método AM1, onde houve um fechamento de gap. Ao aumentar a porcentagem de defeitos no sistema, não foi observado o deslocamento do HOPO e nem a diminuição do gap a partir do caso dopado com 3%.

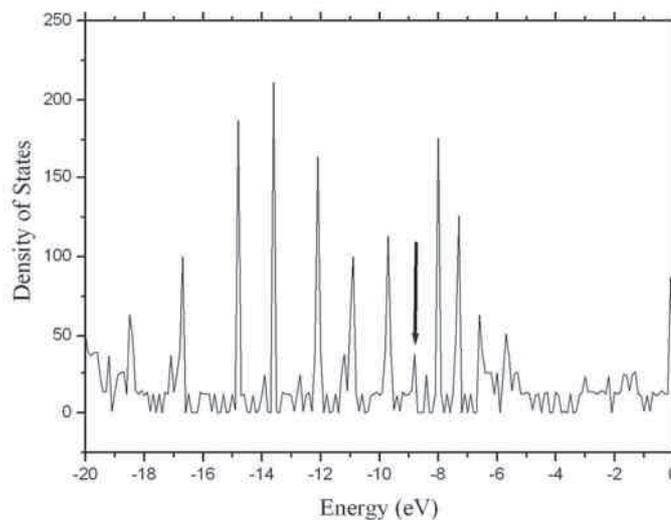


Figura 3.58: Densidade de estados do BDT dopado com carga positiva com (6%) de defeitos, com geometria obtida via PM3, redução de gap para 0,4 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,8 eV.

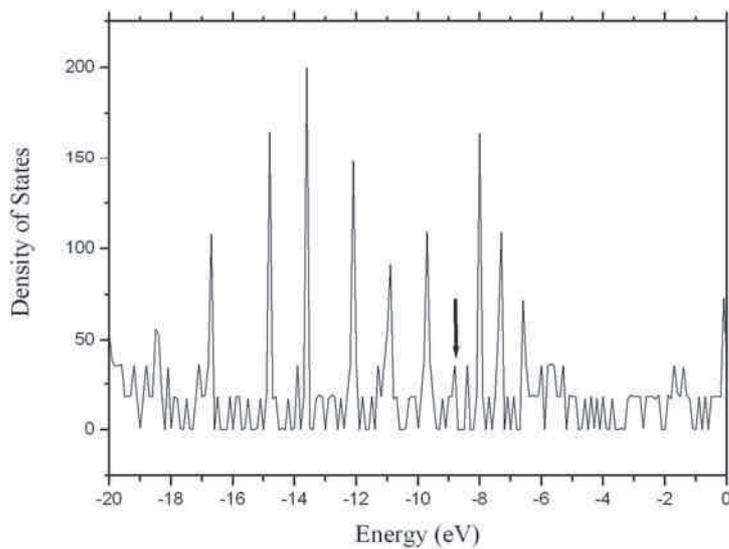


Figura 3.59: Densidade de estados do BDT dopado com carga positiva com (9%) de defeitos, com geometria obtida via PM3, redução de gap para 0,4 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,8 eV

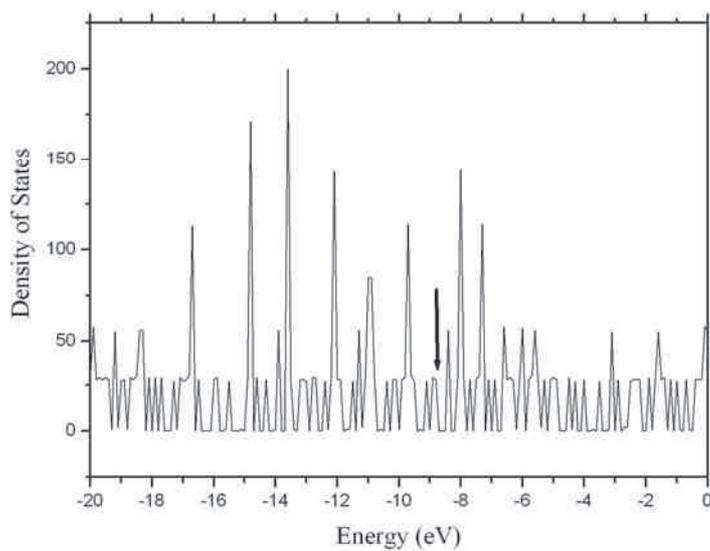


Figura 3.60: Densidade de estados do BDT dopado com carga positiva com (16%) de defeitos, com geometria obtida via PM3, redução de gap para 0,4 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,8 eV.

Quadrado do coeficiente da função de onda:

AM1 Paralelo(bipólaron de carga-2)

Para o cálculo do quadrado dos coeficientes da expansão da função de onda, foram escolhidos polímeros com até 20 unidades monoméricas. Pois este cálculo exige

um custo computacional muito elevado quando comparado com a Densidade de Estados.

Obtivemos os quadrados do coeficiente da função de onda para alguns níveis e somente para o método semi empírico AM1.

Em todos os tipos de dopagem e configuração os estados são bem extendidos sobre todo o polímero.

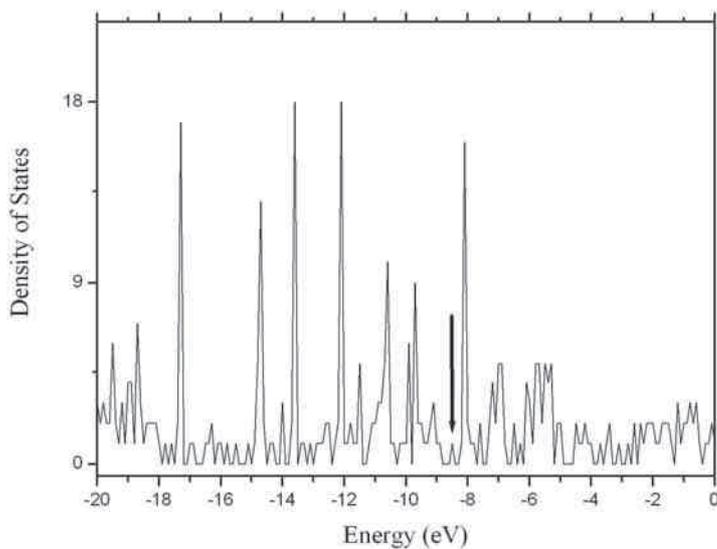


Figura 3.61: Densidade de Estados com 24 monômeros. Conformação paralela obtido via AM1. Dopado com 5% de defeitos. A seta indica o HOPO igual a -8,5 eV.

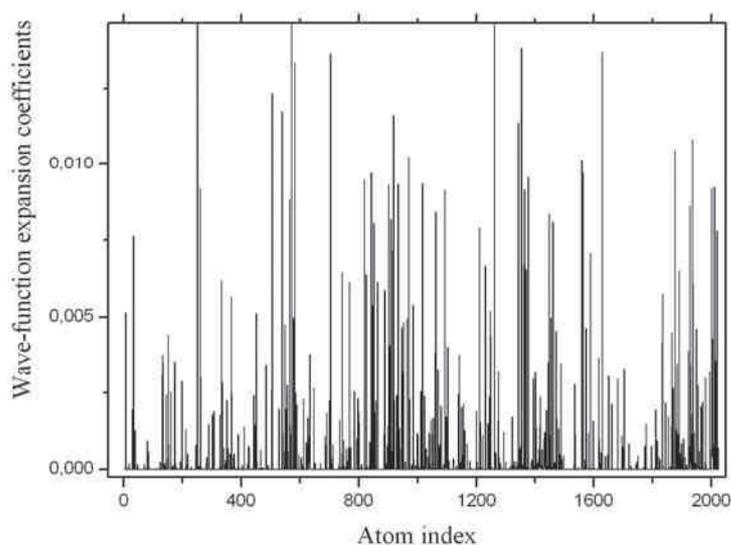


Figura 3.62: Quadrado do coeficiente da função de onda do nível -8,5 eV indicado na figura 3.61. Para o polímero do BDT com 5% de dopagem (carga-2).

AM1 Paralelo (bipólarons de carga+2)

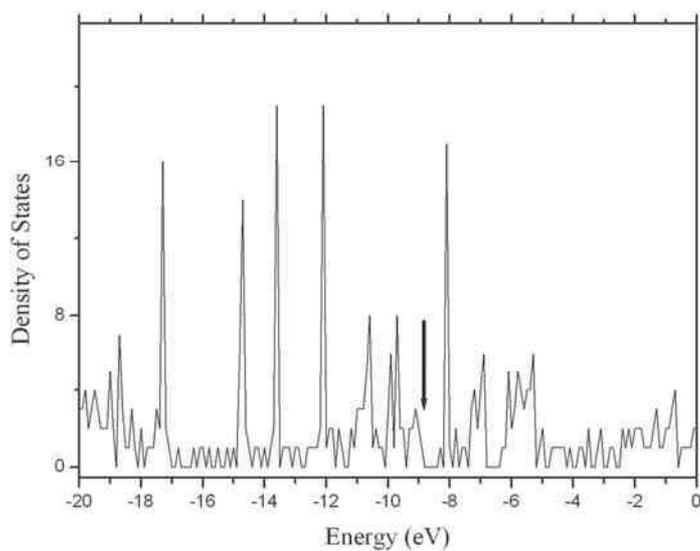


Figura 3.63: Densidade de Estados com 24 monômeros. Conformação paralela obtido via AM1. Dopado com 5% de cargas positivas. A seta indica o HOPO igual a -9 eV.

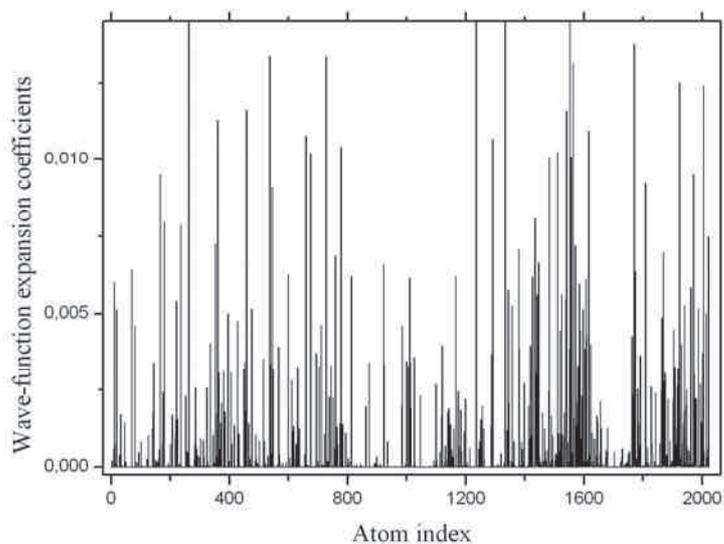


Figura 3.64: Quadrado do coeficiente da função de onda do nível -9 eV indicado na figura 3.63. Para o polímero do BDT com 5% de dopagem (carga+2).

AM1 antiparalelo (bipólarons de carga -2)

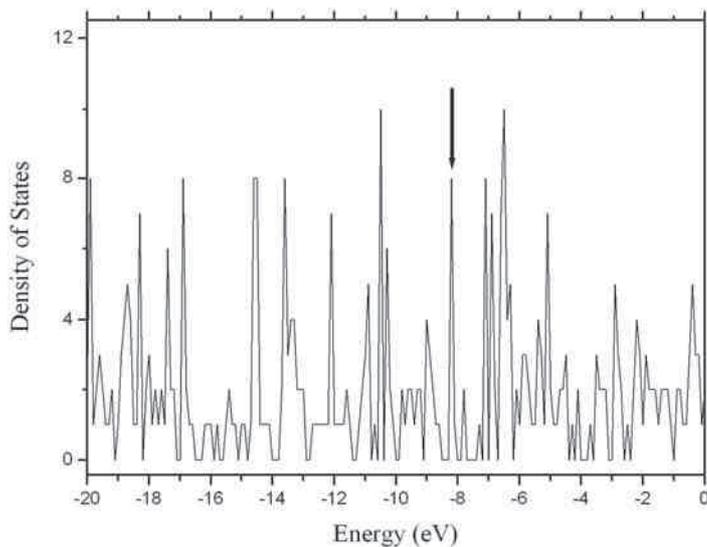


Figura 3.65: Densidade de estados para o BDT com 10% de dopagem, conformação antiparalela. Polímero com 20 unidades monoméricas, com fechamento de gap. Dopado negativamente. A seta indica o HOPO igual a -8,2 eV

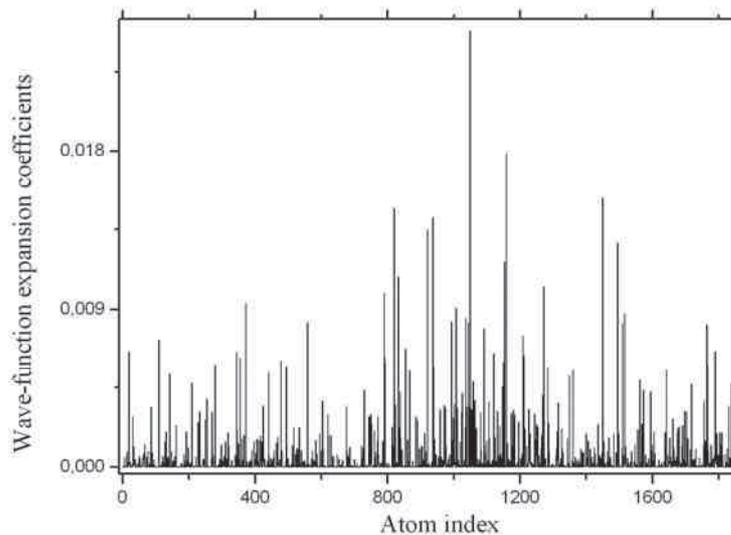


Figura 3.66: Quadrado do coeficiente da função de onda do nível -8.2 eV indicado na figura 3.65. Para o polímero do BDT com 10% de dopagem (carga-2). Conformação antiparalela.

AM1 antiparalelo (bipólarons de carga+2)

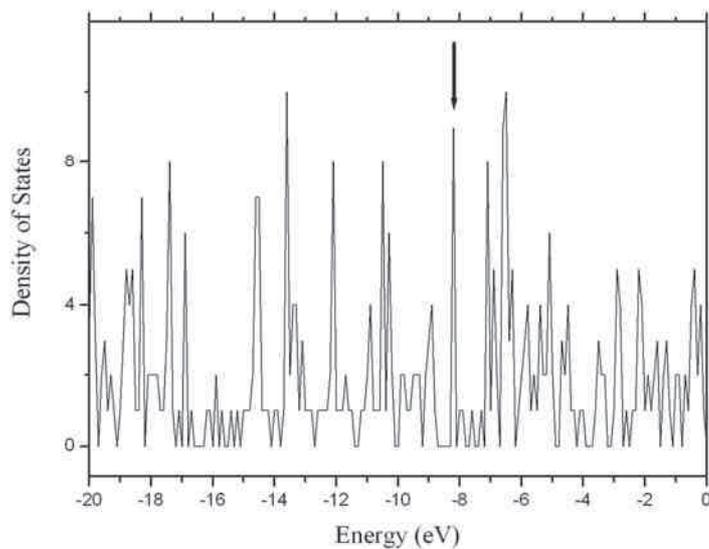


Figura 3.67: Densidade de estados de um polímero com 20 unidades monoméricas com 10% de dopagem, conformação antiparalela e obtido via PM3. A seta indica o HOPO igual a -8,2 eV.

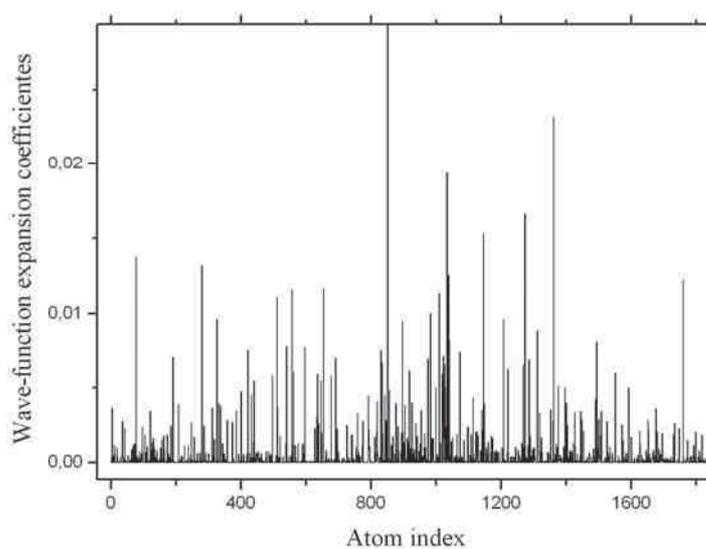


Figura 3.68: Quadrado do coeficiente da função de onda. Obtido para o Nível de fronteira da figura 3.67. Com 10% de dopagem. Obtido via PM3.

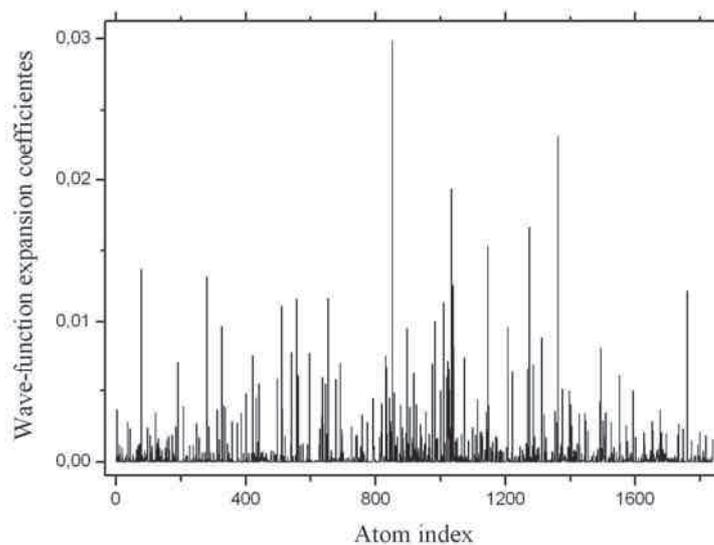


Figura 3.69: Quadrado do coeficiente da função de onda. Obtido para o Nível de defeito -8.1 Com 20% de dopagem. Obtido via PM3.

Resultados com distribuição aleatória de defeitos.

Apresentaremos os resultados da densidade de estados com distribuição aleatória de defeitos, numa região bem menor que para o caso ordenado. Será adotada esta forma de visualização pois existe pouca diferença nos resultados com as distribuições aqui escolhidas. Mantivemos a mesma tentativa de porcentagem, ocorrendo uma variação devido o próprio conjunto de números aleatórios que forma gerados. O intervalo escolhido vai de -20 a -5 eV.

Paralelos AM1 bipólarons de carga-2

O primeiro resultado (figura 3.70) fornece um fechamento de gap, com o HOPO em -8,5 eV. Neste caso escolhemos uma semente igual a 4 para gerar os números aleatórios. A porcentagens de defeitos é de 8%.

No segundo resultado, os valores das variáveis aleatórias proporcionaram uma diminuição no valor da porcentagem (7% de defeitos), o valor do HOPO é igual a -8,4 eV e há um pequeno gap de 0,1 eV. A semente escolhida é igual a 11.

O terceiro resultado é análogo ao primeiro.

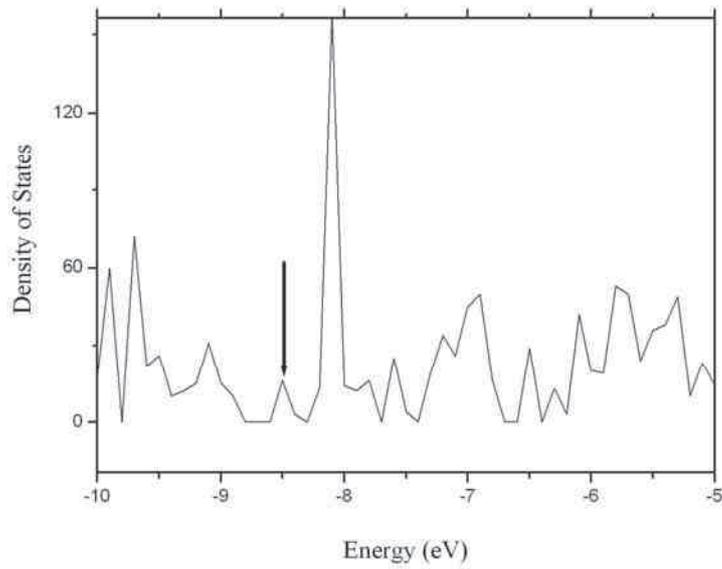


Figura 3.70: Densidade de Estados do BDT dopado. Distribuição de defeitos com semente igual a 4. Com dopagem de 8%. Neste caso há fechamento do gap. A seta indica o HOPO igual a -8,5 eV.

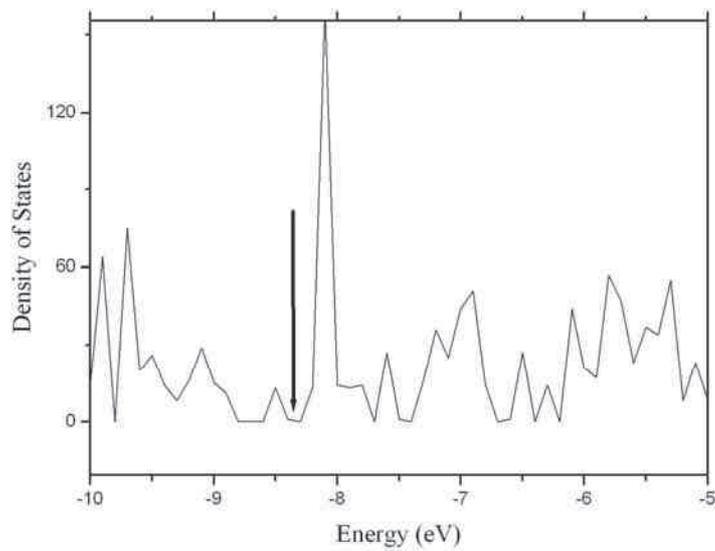


Figura 3.71: Densidade de Estados do BDT dopado. Distribuição aleatória de defeitos com semente igual a 11. Com dopagem de 7%. Neste caso há um gap de 0,1 eV. A seta indica o HOPO igual a -8,4 eV.

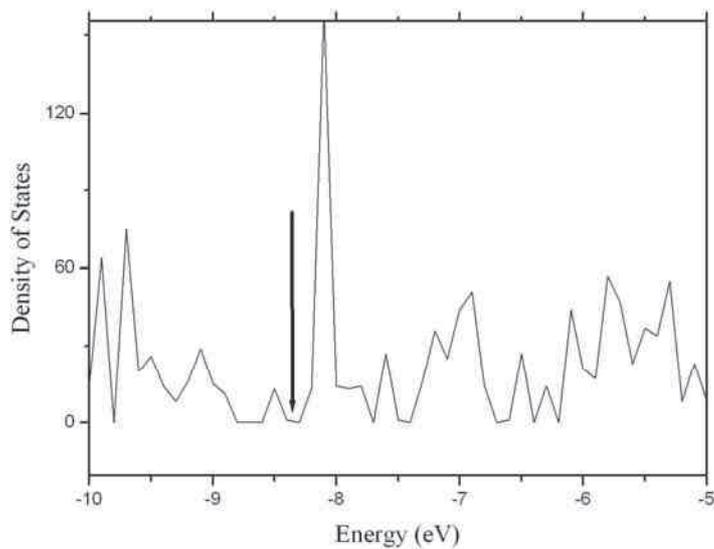


Figura 3.72: Densidade de Estados do BDT dopado. Distribuição aleatória de defeitos (semente igual a 31). Com dopagem de 8%. Neste caso há fechamento do gap. A seta indica o HOPO igual a -8,5 eV.

Paralelos AM1 (bipolarons com carga+2)

Os resultados são análogos entre si, onde ocorre um fechamento de gap e um valor do HOPO igual a -9 eV.

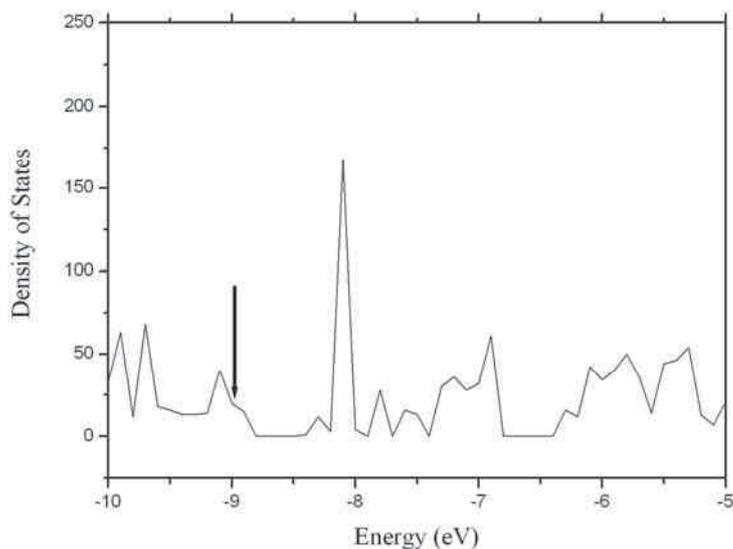


Figura 3.73: Densidade de Estados do BDT dopado. Distribuição aleatória 1 de defeitos. Com dopagem de 8%. Neste caso há fechamento do gap. A seta indica o HOPO igual a -9 eV.

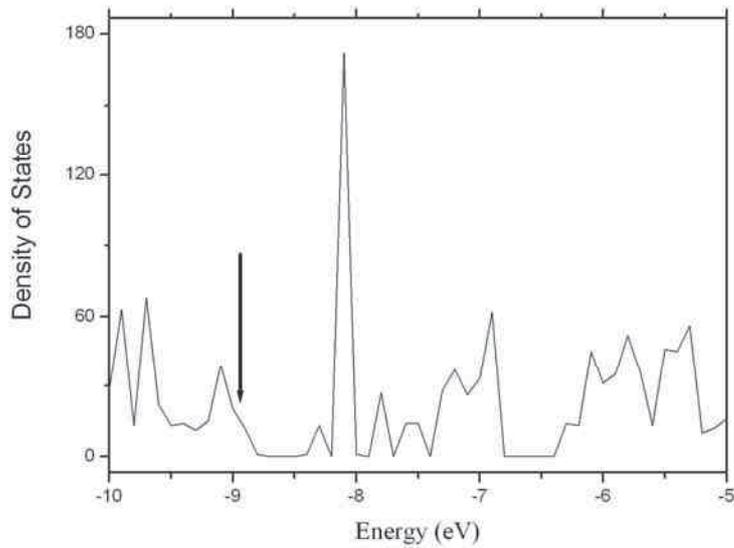


Figura 3.74: Densidade de Estados do BDT dopado. Distribuição aleatória 2 de defeitos. Com dopagem de 7%. Neste caso há fechamento do gap. A seta indica o HOPO igual a -9 eV.

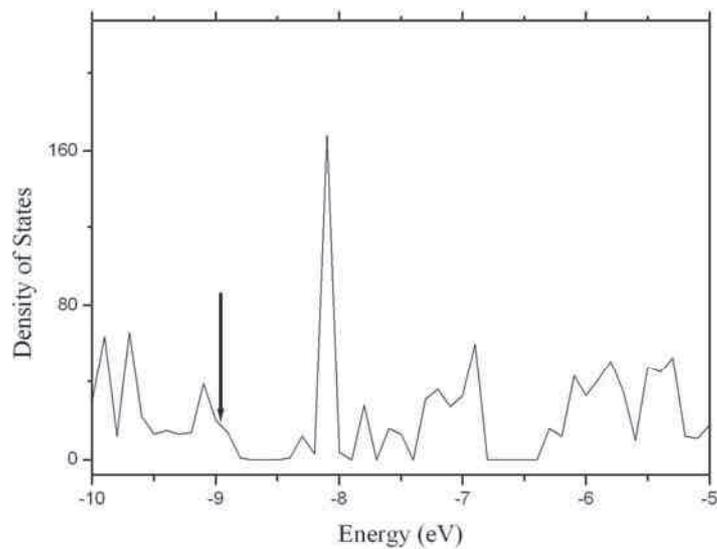


Figura 3.75: Densidade de Estados do BDT dopado. Distribuição aleatória 3 de defeitos. Com dopagem de 8%. Neste caso há fechamento do gap. A seta indica o HOPO igual a -9 eV.

Antiparalelos AM1 (bipolarons de carga -2)

Há uma pequena diferença no valor do HOPO nas três distribuições, onde ocorrem -7.9, -8.1 e -8.2 eV para a primeira, segunda e terceira forma de distribuição respectivamente.

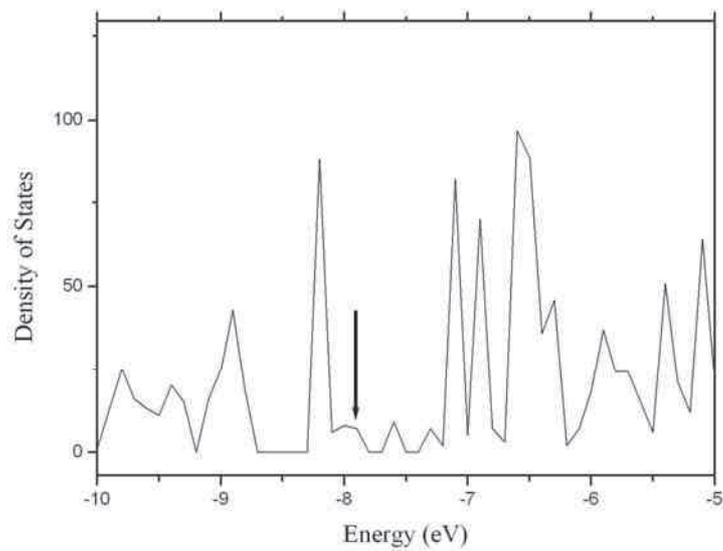


Figura 3.76: Densidade de Estados com 5% de dopagem antiparalelo com carga -2. HOMO em -7.9 eV. Distribuição 1.

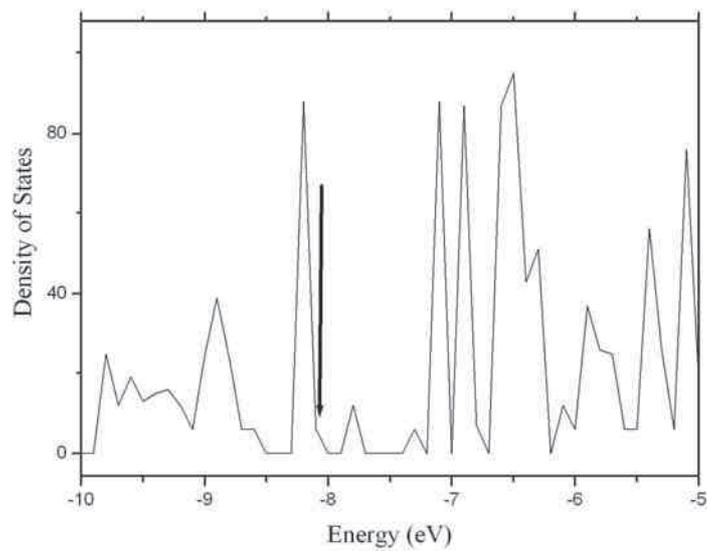


Figura 3.77: Densidade de Estados com 3% de dopagem antiparalelo com carga -2. HOMO em -8,1 eV. Distribuição 2.

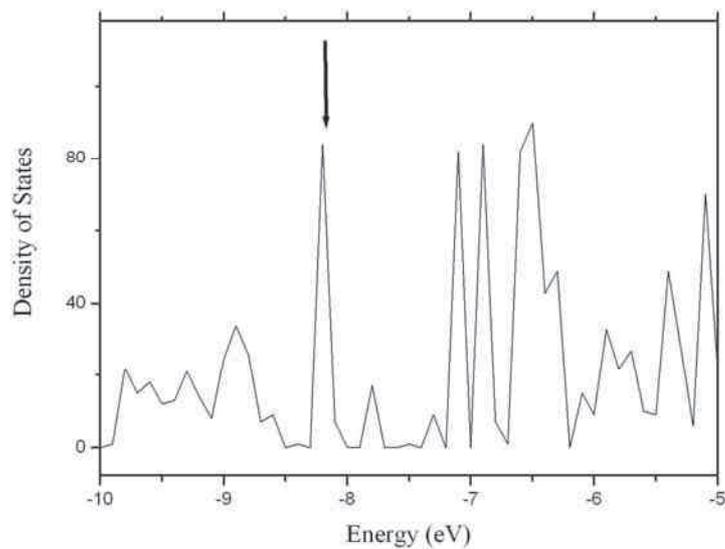


Figura 3.78: Densidade de Estados com 5% de dopagem antiparalelo com carga -2. HOMO em -8,2 eV. Distribuição 3.

Antiparalelos (bipólaron de carga +2)

Nas três diferentes distribuições, temos o valor do HOPO igual a -8.1 eV. A diferença entre as três distribuições consiste na aparência dos gráficos. Em todos os casos há um fechamento de gap.

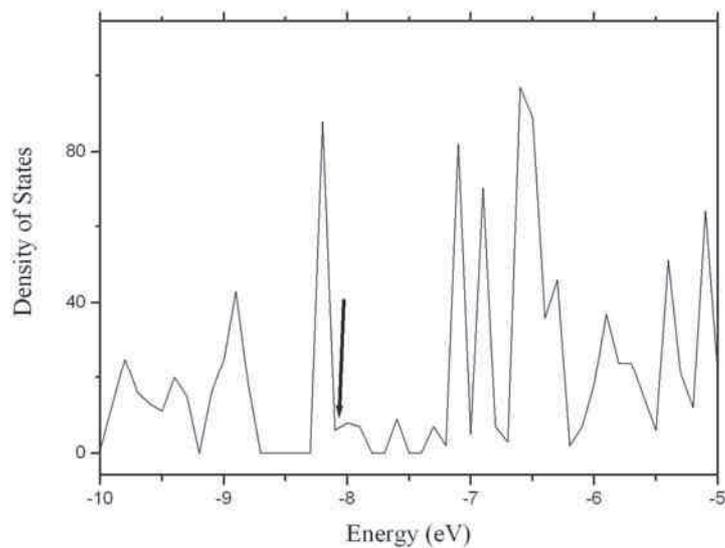


Figura 3.79: Densidade de Estados do BDT com 18% de dopagem antiparalelo com carga +2 HOMO em -8,1 eV. Distribuição 1.

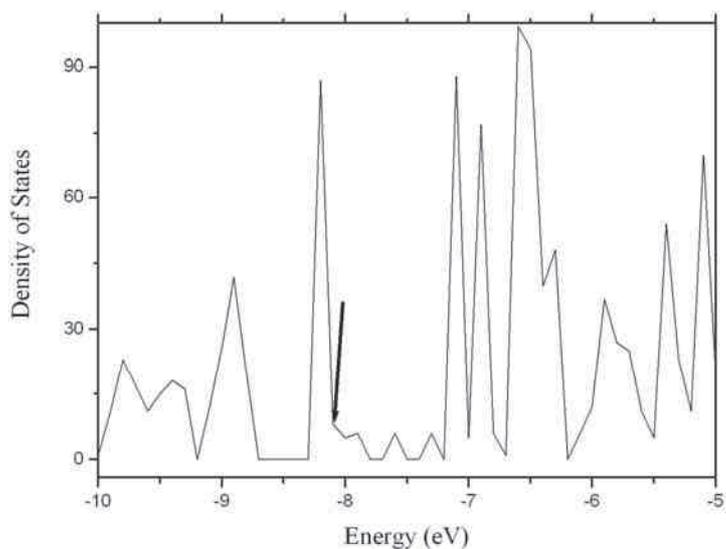


Figura 3.80: Densidade de Estados do BDT com 12% de dopagem antiparalelo com carga +2 HOMO em -8,1 eV. Distribuição2.

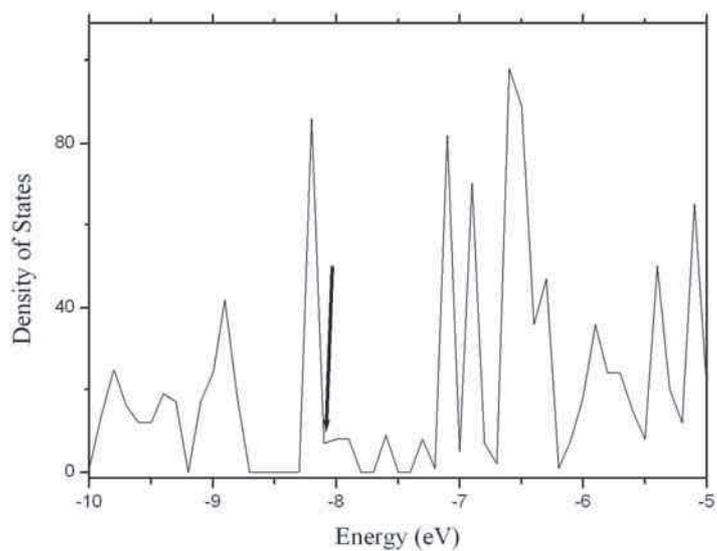


Figura 3.81: Densidade de Estados do BDT com 18% de dopagem antiparalelo com carga +2 HOMO em -8,1 eV. Distribuição3.

Coefficients da função de onda para distribuições aleatórias

Para estes cálculos, foi utilizada a semente de distribuição igual a 4 em todos os casos.

Para todos os casos foi observada uma distribuição de estados sobre todo o polímero.

Resultados com configuração paralela obtidos via AM1 e dopados com bipólarons de carga-2

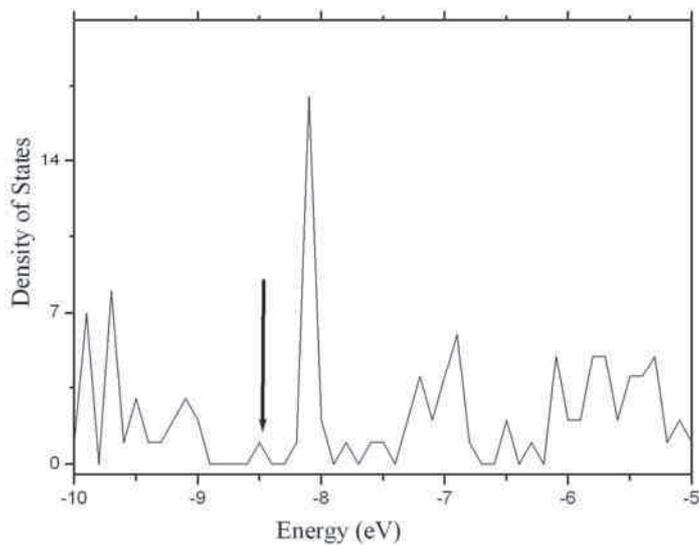


Figura 3.82: Densidade de estados com 18,18% de dopagem HOMO igual a -8.5 eV com 20 monomeros semente da distribuição aleatória igual a 4.

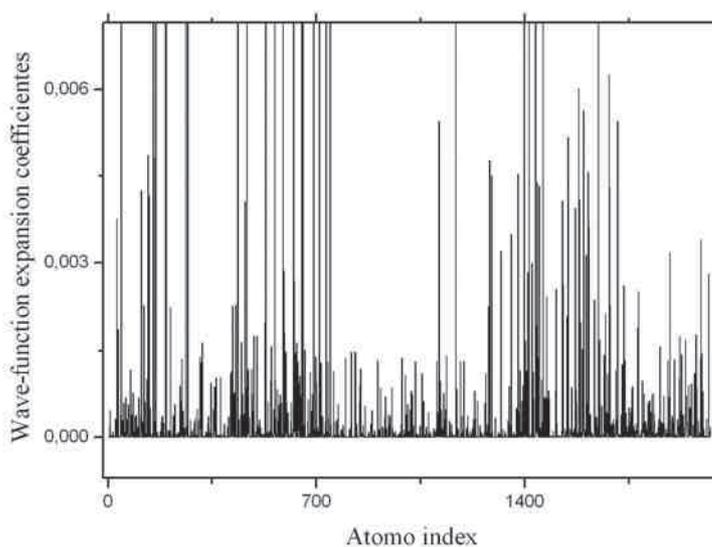


Figura 3.83: Quadrado do coeficiente da função de onda para o HOMO igual a -8.5 eV semente=4 e 20 monomeros.

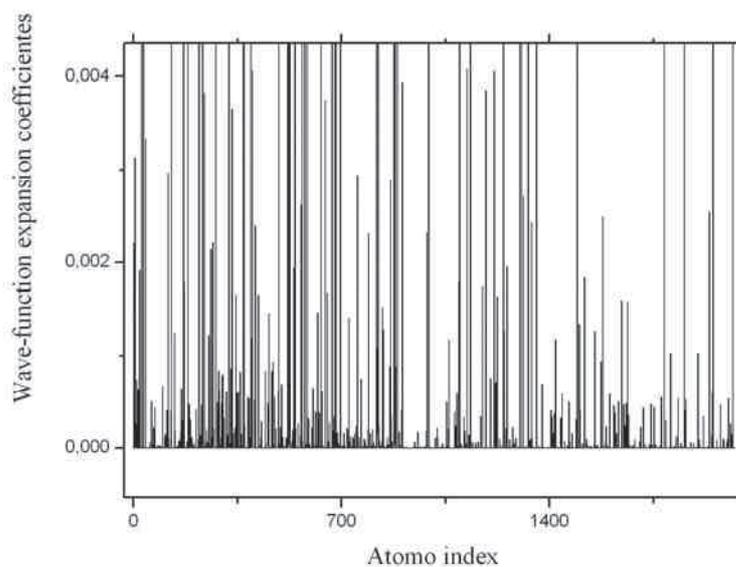


Figura 3.84: Quadrado do coeficiente da função de onda para o LUMO igual a -8.19 eV somente igual a 4 e 20 monomeros.

Resultados com configuração paralela obtidos via AM1 e dopados com bipólarons de carga+2

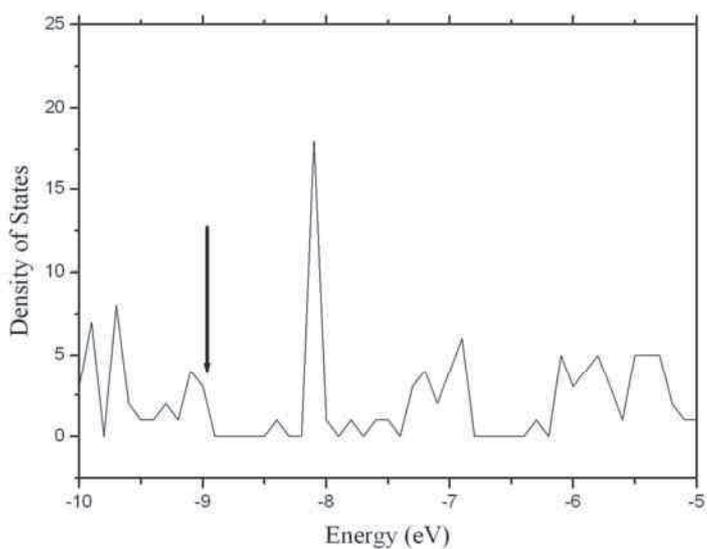


Figura 3.85: Densidade de Estados do BDT com 10% de dopagem. A seta indica o HOMO igual a -9 eV, sem igual a 4, 20 monomeros.

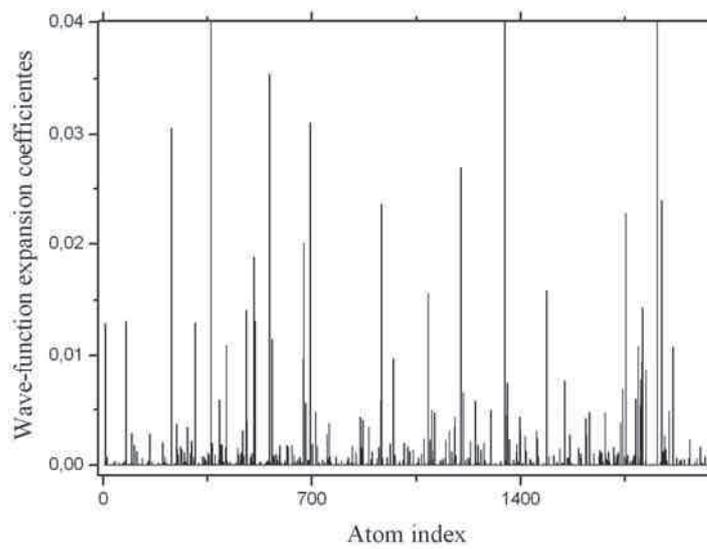


Figura 3.86: Quadrado do coeficiente da função de onda do HOPO igual a -9 eV.

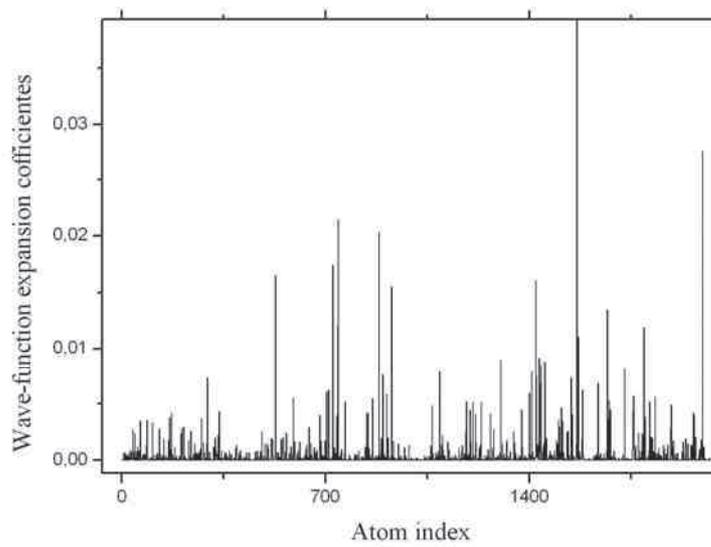


Figura 3.87: Quadrado do coeficiente da função de onda do nível igual a -8.4 eV.

**Resultados com configuração antiparalela obtidos via AM1 e dopados com
bipólaron de carga-2**

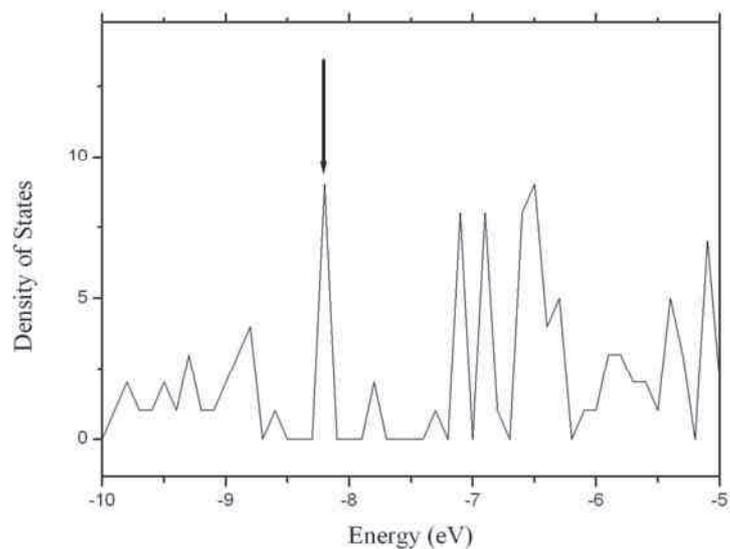


Figura 3.88: Densidade de Estados para 10 monomeros, fechamento de gap. A seta indica o HOPO igual a -8.2 eV. Com 10% de defeitos.

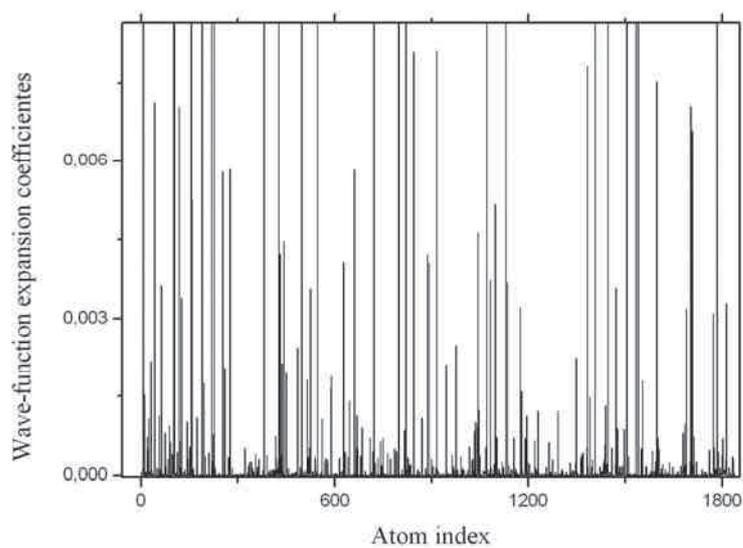


Figura 3.89: Quadrado do coeficiente da função de onda. 10% de defeitos semente igual a 4, HOPO da figura 3.88.

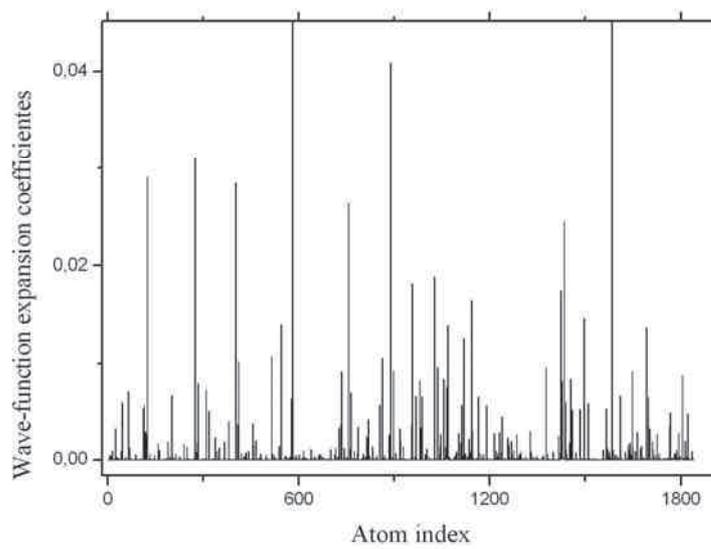


Figura 3.90: Quadrado dos coeficientes da função de onda para o nível -7.8 eV.

Resultados com configuração antiparalela obtidos via AM1 e dopados com bipólaron de carga+2

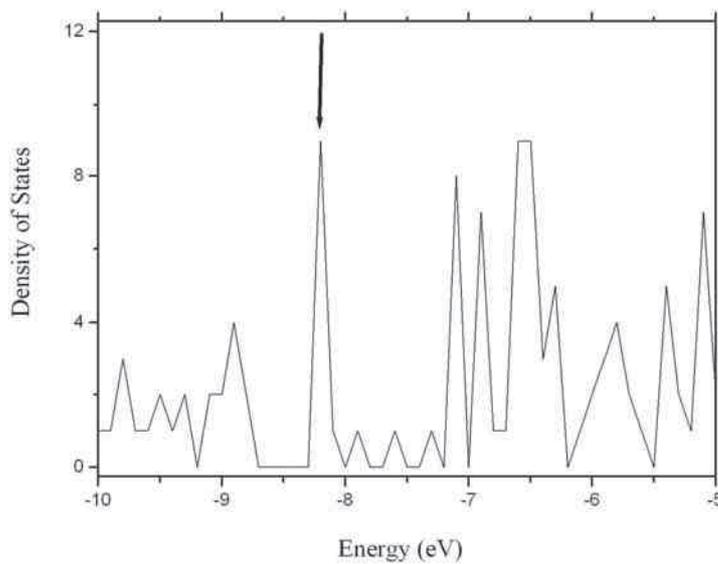


Figura 3.91: Densidade de Estados para o BDT com 10 monomeros. A seta indica o HOPO igual a -8.2 eV. 10% de defeitos fechamento de gap.

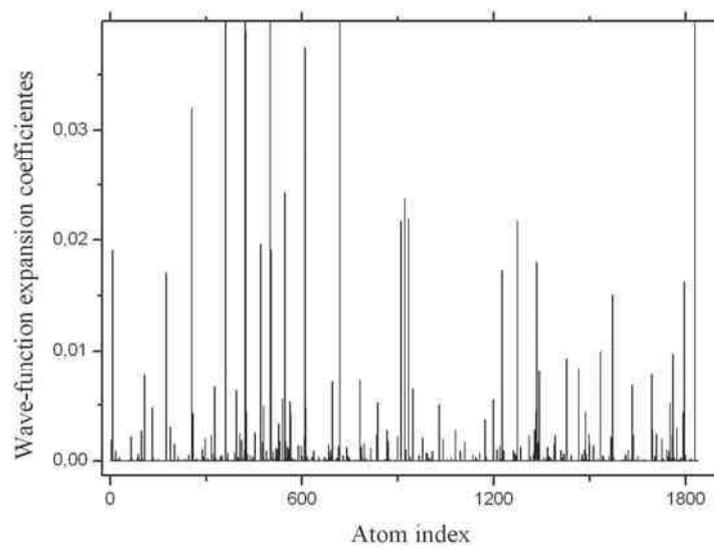


Figura 3.92: Quadrado do coeficiente da função de onda do nível HOPO igual a -8,2 eV. 10% de defeitos semente igual a 4.

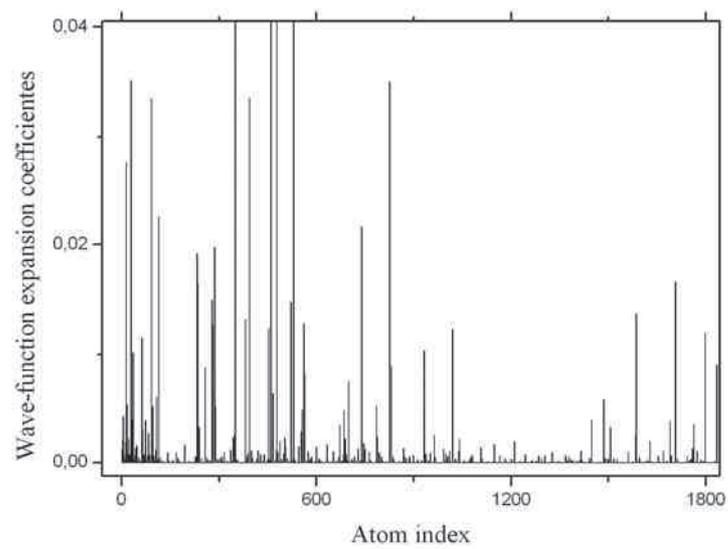


Figura 3.93: Quadrado do coeficiente da função de onda do nível igual a -8,1 eV. 10% de defeitos semente igual a 4.

Referências:

- [1] J.G.Amazonas, J. R. Guimarães, S. C. S. Costa, B. Laks, J. Del Nero, *Theoretical modelling of low band gap organic oligomers*, JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, (2005), 87-91, Vol. 759.
- [2] R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff, H. Orloff, *Formulas and numerical tables for Overlap integrals*, THE JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS, (1949), 1248-1267, Vol. 17.
- [3] J.C. Slater, G.F. Koster, *Simplified LCAO for the Periodic Potential Problem*, PHYSICAL REVIEW, (1954), 1498-1524, Vol. 94.
- [4] J. Del Nero, B.Laks, *A comparative study of ordered and disordered distribution of defects in polyazine derivatives*, SYNTHETIC METALS, (1997), 423-424, Vol. 84.

Capítulo 4

Modelagem do dispositivo baseado em oligômero do BDT

Utilizamos o tetrâmero do BDT, para estudo de um aproveitamento em dispositivos nanoeletrônicos. Este oligômero teve nas extremidades da sua cadeia a inserção de moléculas doadoras e aceitadoras no intuito de aumentar seu momento de dipolo. O conjunto (oligômero do BDT + Moléculas doadora e aceitadora) foi submetido a diversos valores de campo elétrico. Todos os cálculos foram realizados para sistemas neutros, com carga +2 e com carga -2. Utilizamos o método semi empírico AM1 para obter a geometria otimizada com vários valores de campo elétrico. Após isto contamos a carga líquida deslocada de um lado da molécula para outro. Ou seja, somamos a carga total de um lado e do outro. Isto nos dá um indicativo da corrente (I) do sistema. Mesmo nos referindo a corrente, estaremos sempre utilizando indicativo desta.

Com carga nula

Transistores de efeito campo moleculares possuem apenas um tipo de portadores majoritários, os elétrons, que sob a variação da polarização aplicada nos seus terminais dos grupos atômicos doadores e aceitadores apresentam três regiões de operação: corte, linear e saturação. A região de corte (*cutoff*) é caracterizada pela ausência de transporte de carga sob variação de tensão dreno/fonte. Por conseguinte, a região linear compreende o comportamento resistivo do dispositivo, isto é, variação diretamente proporcional entre tensão e corrente. Esta região é responsável, em grande parte, pela dissipação de energia do dispositivo. Porém, o BDT neutro, como pode ser visto na figura 4.1 apresenta um comportamento ideal nesta região. Por fim, a região de saturação mostra o principal

comportamento de um transistor molecular de efeito campo, ou seja, transporta carga continuamente sob variação de tensão entre seus terminais.

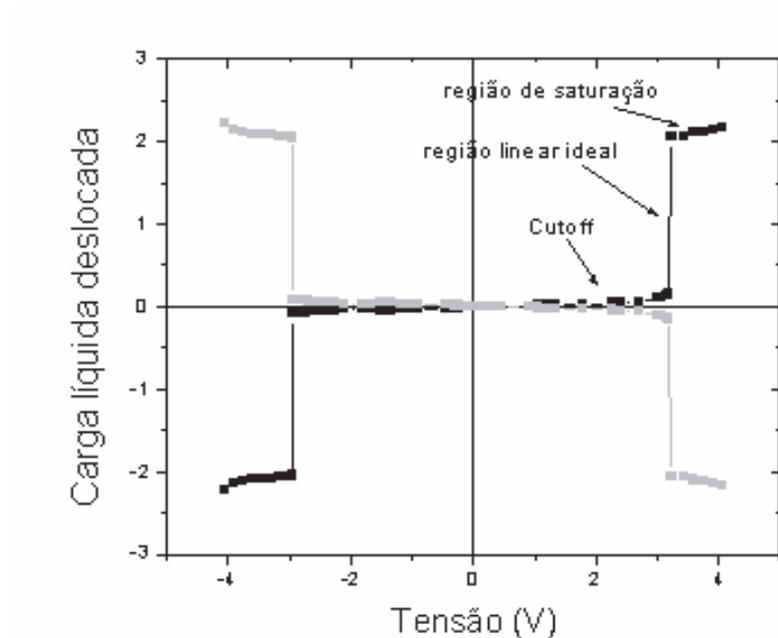


Figura 4.1: Curva característica IxV do transistor FET BDT, observe que sob polarização reversa e direta exibe comportamento ideal.

O comportamento ideal deste nano-transistor resulta no desaparecimento das perdas por comutação existentes em todos os transistores reais, sejam eles orgânicos ou inorgânicos. Esta singular propriedade do BDT, proveniente da sua natureza quântica, faz com que as transições entre os estados ligado e desligado da molécula ocorram quase instantaneamente. Uma vez que atualmente os dispositivos funcionam em frequências elevadas na ordem de MHz as perdas por condução são desprezíveis, isto quando comparadas com as perdas originadas por comutação. Contudo, o emprego do BDT neutro como um dispositivo unimolecular ocasionaria não somente a diminuição de perdas de energia, mas o aumento da frequência processada.

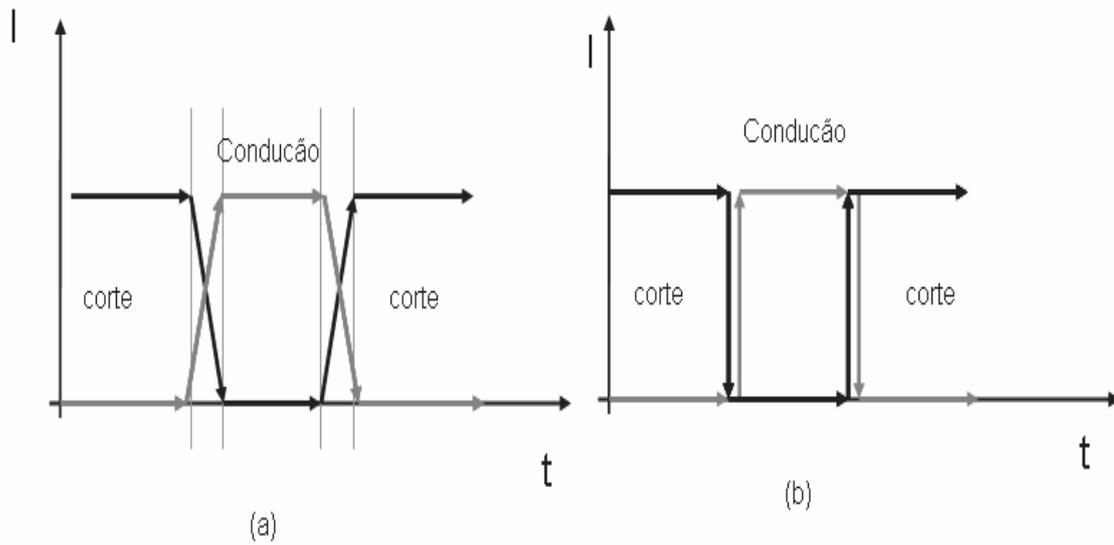


Figura 4.2: (a) Perdas por comutação de um transistor típico comparado (b) ao comportamento ideal do transistor FET BDT.

Com carga +2

Ao dopar o oligômero do BDT, modifica-se amplamente as curvas características $I \times V$ deste dispositivo limitando sua condução a apenas uma região de saturação sob polarização direta de 1,00 V à 1,80 V. A maior parte do transporte de carga é dominado pelo regime resistivo, sendo esta uma característica imprópria para qualquer dispositivo que necessite de comutação de estados, as únicas regiões em que apresentam similaridades com os transistores usuais são valores de $I \times V$ compreendidos no primeiro quadrante, isto é, transporte de carga doador/aceitador sob polarização direta e tensões de fonte negativos em relação ao dreno.

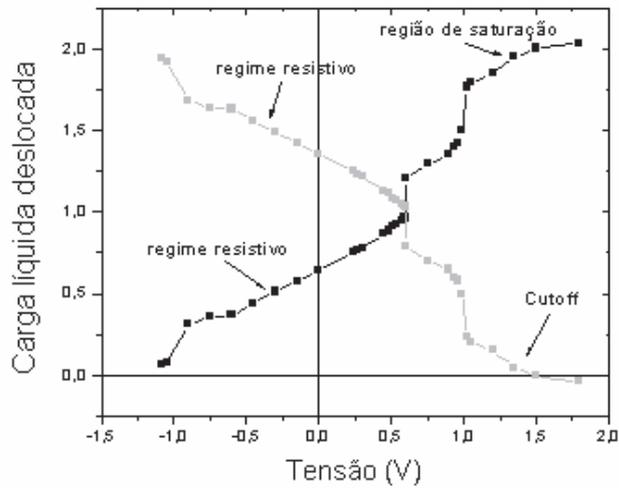


Figura 4.3: Regiões anômalas de operação do transistor FET BDT +2.

Com carga -2

Neste tipo de dispositivo, BDT, a principal característica apresentada são dois estados de condução *on/off* bastante explícitos na curva característica separados por amplas regiões lineares, também, valores iniciais de V_T são positivos no disparo do threshold sob polarização direta. O modelo mais aproximado para este tipo de comportamento unimolecular, podemos comparar ao transistor MOSFET do tipo *p* – depleção.

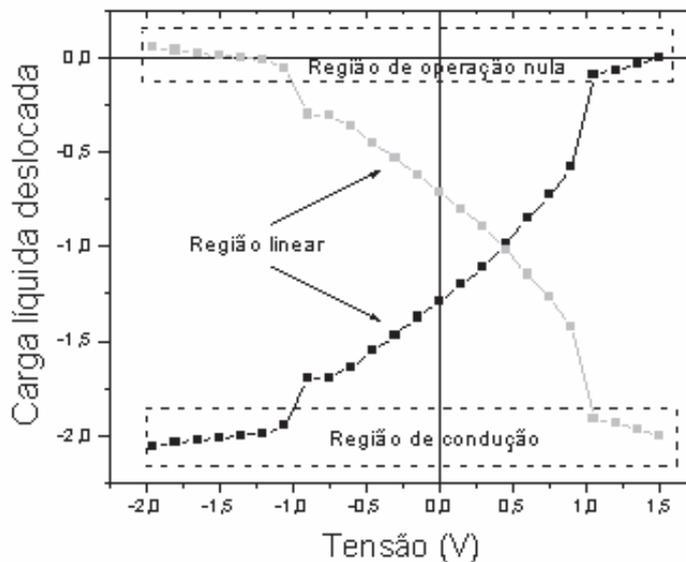


Figura 4.4: Características de transporte de carga do transistor FET BDT, carregado negativamente.

Espectros de absorção

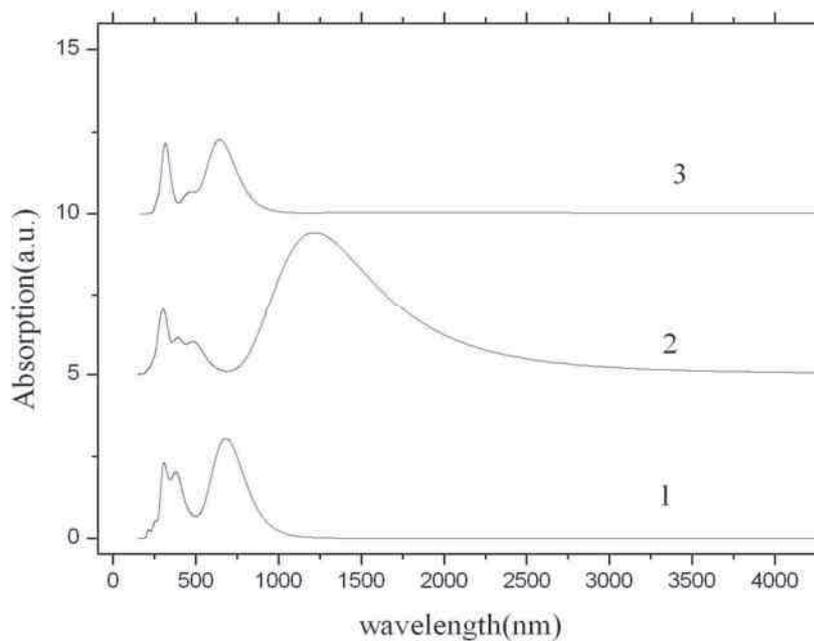


Figura 4.5: Espectro de absorção do dispositivo baseado no BDT(carga nula), onde 1, 2 e 3 indicam valores de potencial iguais a -3.75 V, -1.65 V e 3.9 V.

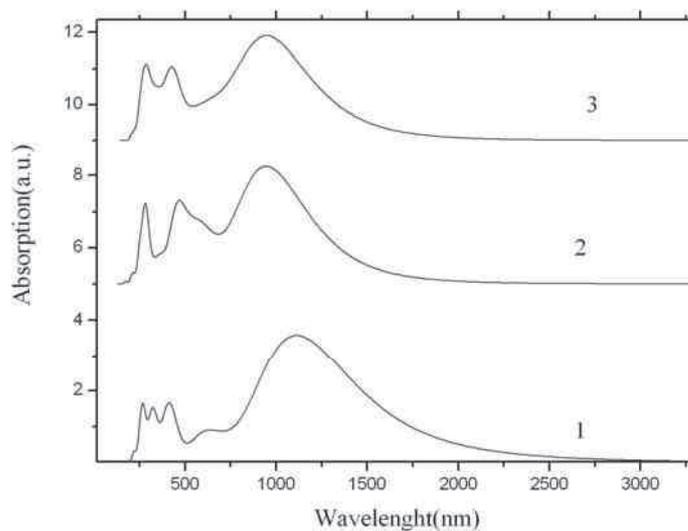


Figura 4.6: Espectro de absorção do dispositivo baseado no BDT (carga-2), onde 1, 2 e 3 indicam valores de campo iguais a -1.5 V, -0.15 V e 1.35 V respectivamente.

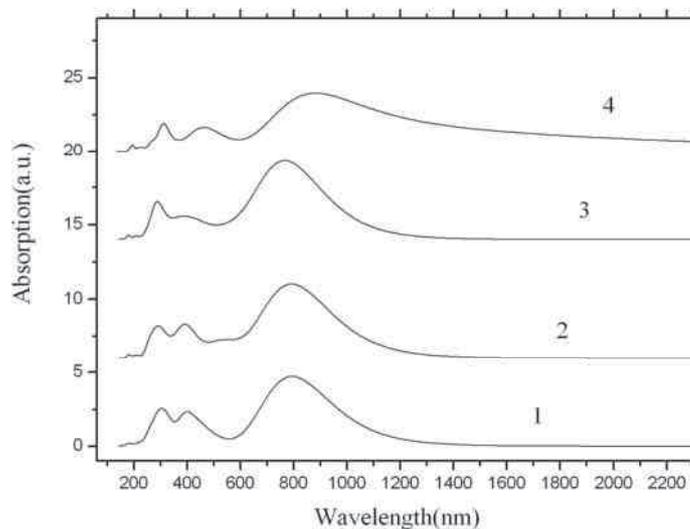


Figura 4.7: Espectro de absorção do dispositivo baseado no BDT (carga+2), onde 1, 2, 3 e 4 indicam valores de campo iguais a -1.05 V, -0.15 V, 0.75 V e 1.5 V respectivamente.

As principais transições para o dispositivo com carga nula não ocorre numa transição HOMO-LUMO, quando o valor do potencial é igual a -1.65 V, esta transição ocorre acompanhada da transição HOMO-1-LUMO, com força do oscilador igual a 2.7662 e energia de excitação de 1216.6nm. Para o dispositivo de carga -2, as principais transições para o valor de potencial igual a -1.5 V, ocorrem com a força do oscilador igual a 2.2246 dos níveis BP2 para LUMO e BP2 para LUMO+1. Para o valor de potencial igual a -0.15 V a maior força do oscilador está associada a transição do nível de defeito ocupado mais alto(BP2) para o LUMO. Para o valor de campo igual a 1.35 V para a maior força do oscilador (1.7451), ocorrem as transições nos níveis BP2 para LUMO+1 e BP2 para LUMO +2. Para o dispositivo com carga +2, todas as transições associadas com a maior força do oscilador para os valores de potenciais escolhidos ocorrem do nível HOMO para BP1, que são os níveis de fronteira. As tabelas associadas com os gráficos dos espectros podem ser encontradas no apêndice B.

Capítulo 5

Conclusões

Apresentamos neste trabalho vários resultados obtidos com alguns métodos de física quântica no sentido de fornecer informações teóricas acerca da condução e uso do polímero do BDT em aplicações tecnológicas.

Escolhemos os métodos semi empíricos AM1 e PM3, e o método DFT. Utilizamos dois tipos principais de conformações: antiparalela e paralela.

Os resultados para os espectros revelam uma diminuição do gap conforme aumento no tamanho dos oligômeros, e um deslocamento sempre para a direita (*red shift*) da banda associada com a transição HOMO-LUMO nos casos não dopados. Com dopagem, as transições HOMO LUMO ocorrem simultaneamente com transições envolvendo níveis de defeitos e um *red shift* nesse conjunto de transições é observado. O calor de formação e o valor da energia do estado fundamental obtidos com os métodos Semi-empíricos AM1 e PM3 e com o método DFT respectivamente sugerem igual probabilidade de ocorrência das geometrias paralelas e antiparalelas.

Os resultados obtidos com a densidade de estados do BDT revelam em alguns casos um comportamento metálico em poucos níveis de dopagem, em outros casos mesmo com o não fechamento do gap há uma redução significativa do mesmo. Para os polímeros com configuração paralela verificou-se no estado não dopado um gap em torno de 1 eV, um deslocamento do HOPO para a direita com dopagem com bipólaron de carga -2 e quadrado da função de onda estendido em todo polímero. Para os polímeros com configuração paralela dopado com carga +2 e para os casos de configuração antiparalela (+2 e -2) ocorre uma não mobilidade do nível de fronteira. Nestes casos também é

verificado níveis delocalizados do quadrado da função de onda. Em todos os casos é sempre verificado um aumento da intensidade e quantidade de níveis gerados por defeitos. O efeito aleatório não exibiu uma diferença significativa com relação ao caso de distribuição ordenada, apresentando resultados análogos nos dois tipos de dopagem.

O tetrâmero do BDT mostrou um comportamento da curva I_xV que o permite ser utilizado na construção de dispositivos eletrônicos. Para a molécula com carga nula é observado um comportamento muito próximo de um transistor ideal. Com carga positiva e negativa algumas regiões apresentam uma curva análoga a de dispositivos conhecidos, com carga positiva pode ser utilizado como transistor. E com carga negativa pode ser utilizado como um MOSFET do tipo p.

Apendice A

Métodos Quânticos

A proposta de Hartree-Fock consiste em utilizar como autofunção total de um sistema multieletrônico a combinação antisimétrica das autofunções individuais de cada elétron. Que pode ser obtida através do determinante de Slater:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = (N!)^{-1/2} \begin{bmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \cdots & \chi_k(x_N) \end{bmatrix}$$

Onde $\chi(x)$ é dado pelo seguinte produto:

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \psi(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (1)$$

Os termos $\psi(r)$ e $\alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$ correspondem às autofunções espaciais e de spin respectivamente.

Utiliza-se uma representação mais curta para este determinante:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = |\chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_n)\rangle \text{ ou } \Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = |\chi_i\chi_j\dots\chi_k\rangle \quad (2)$$

Onde só são mostrados os elementos da diagonal principal. A constante de normalização não aparece de forma explícita.

Uma permutação nos índices dos elétrons na autofunção total não deve alterar a densidade de probabilidade, ou qualquer outra grandeza obtida com estas funções. Pode-se verificar que os efeitos de correlação surgem quando existem elétrons com spins opostos,

mas não no caso em que estes possuem spins antiparalelos, por isso a autofunção de um único determinante de Slater é dita não correlacionada. Portanto um elétron possui uma região em torno de si que é proibida a elétrons de mesmo spin. Essa região é conhecida como *buraco de fermi*.

Aproximação de Hartree-Fock

A auto função total é dada por um único determinante de Slater. Como é bem conhecido a solução de um sistema de muitos corpos não se dá de forma analítica, o método utilizado na equação de Hartree-fock é conhecido como método auto consistente, que será abordado em outro tópico onde a solução verdadeira é aquela que minimiza a energia.

Notação para integrais de dois elétrons

Abaixo as notações de integrais de dois corpos que serão usadas aqui, onde (3) e (4) indicam notação física e química respectivamente.

$$\langle ij | kl \rangle = \langle \chi_i \chi_j | \chi_k \chi_l \rangle = \int dx_2 dx_1 \chi_i^*(x_1) \chi_j^*(x_2) r_{12}^{-1} \chi_k(x_1) \chi_l(x_2) \quad (3)$$

$$[ij | kl] = \int dx_1 dx_2 \chi_i^*(x_1) \chi_j(x_1) r_{12}^{-1} \chi_k^*(x_2) \chi_l(x_2) \quad (4)$$

Para obter a equação de Hartree-Fock utilizaremos os elementos de matriz para os operadores $O_1 = \sum_{i=1}^N h(i)$ e $O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1}$, onde o primeiro representa o hamiltoniano monoelétrônico e o segundo o potencial de interação entre os elétrons:

Para o determinante $|K\rangle = |...mn... \rangle$, temos:

$$\langle K | O_1 | K \rangle = \sum_m^N [m | h | m] = \sum_m^N \langle m | h | m \rangle \quad (5)$$

$$\langle K | O_2 | K \rangle = \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N [mm | nn] - [mn | nm] = \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \langle mn || mn \rangle \quad (6)$$

Então o elemento de matriz do hamiltoniano para um único determinante é dado por:

$$\langle K | H | K \rangle = \langle K | O_1 + O_2 | K \rangle = \sum_m^N \langle m | h | m \rangle + \frac{1}{2} \sum_m^N \sum_n^N \langle mn || mn \rangle \quad (7)$$

Minimização da energia

Utiliza-se o princípio da mínima energia para obter a equação de Hartree-Fock, com a seguinte condição de vínculo:

$$\int dx_1 \chi_a^*(1) \chi_b(1) = [a | b] = \delta_{ab} \quad (8)$$

$$[a | b] - \delta_{ab} = 0$$

O seguinte funcional é escrito:

$$L[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} ([a | b] - \delta_{ab}) \quad (9)$$

$$E_0[\{\chi_a\}] = \sum_{a=1}^N [a | h | a] + \frac{1}{2} \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [aa | bb] - [ab | ba] \quad (10)$$

Onde $E_0[\{\chi_a\}]$ é o elemento de matriz do hamiltoniano de um único determinante de Slater, ε_{ba} é o multiplicador de Lagrange e $([a | b] - \delta_{ab})$ é a função de vínculo.

Queremos minimizar o funcional, ou seja, para que ele seja mínimo seu diferencial deve ser nulo:

$$\delta L[\{\chi_a\}] = \delta E_0[\{\chi_a\}] - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta [a | b] = 0 \quad (11)$$

É fácil verificar que:

$$\delta E_0[\{\chi_a\}] = \sum_{a=1}^N [\delta \chi_a | h | \chi_a] + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N [\delta \chi_a \chi_a | \chi_b \chi_b] - [\delta \chi_a \chi_b | \chi_b \chi_a] + c.c. \quad (12)$$

$$\sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \delta [a | b] = \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} [\delta \chi_a | \chi_b] + c.c. \quad (13)$$

Inserindo os resultados acima na equação 11 e expandindo a notação química de integrais de dois corpos para a usual temos:

$$\begin{aligned} \delta L[\{\chi_a\}] = & \sum_{a=1}^N \int dx_1 \delta\chi_a^*(1) h(1) \chi_a(1) + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \int dx_1 dx_2 \delta\chi_a^*(1) \chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_b(2) \\ & - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \int dx_1 dx_2 \delta\chi_a^*(1) \chi_b(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_a(2) - \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \int dx_1 \delta\chi_a^*(1) \chi_b(1) + c.c. = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

Pondo em evidencia os termos comuns, tem-se:

$$\begin{aligned} \delta L[\{\chi_a\}] = & \sum_{a=1}^N \int dx_1 \delta\chi_a^*(1) [h(1) \chi_a(1) + \sum_{b=1}^N \int dx_2 \chi_a(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_b(2) + \\ & - \sum_{b=1}^N \int dx_2 \chi_b(1) r_{12}^{-1} \chi_b^*(2) \chi_a(2) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1)] + c.c. = 0 \end{aligned} \quad (15)$$

Os termos entre colchetes podem ser igualados a zero.

Podemos, portanto, neste ponto definir os operadores de Coulomb \hat{J}_b e de Troca

\hat{K}_b :

$$\begin{aligned} \hat{J}_b \chi_a(1) &= \int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_b(2) \chi_a(1) \\ \hat{K}_b \chi_a(1) &= \int dx_2 \chi_b^*(2) r_{12}^{-1} \chi_a(2) \chi_b(1) \end{aligned}$$

O operador de coulomb representa a interação elétrica entre dois elétrons, o operador de Troca é um termo puramente quântico, que representa o efeito da impossibilidade de dois elétrons ocuparem o mesmo estado quântico.

A equação de Hartree-Fock pode então ser escrita:

$$h(1) \chi_a(1) + \sum_{b=1}^N \hat{J}_b(1) \chi_a(1) - \sum_{b=1}^N \hat{K}_b(1) \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \chi_b(1)$$

Método LCAO ou Proposta de Roothan

Uma proposta de solução para a equação de Hartree-Fock foi dada por Roothan, e consiste numa combinação linear de funções de base.

$$\Psi_i = \sum_{\mu} C_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (16)$$

Que inserida na equação de Hartree-Fock:

$$\hat{F} \Psi_i = \varepsilon_i \Psi_i \quad (17)$$

Onde \hat{F} é o operador de Fock, dado por:

$$\hat{F} \chi_a(1) = h(1)\chi_a(1) + \sum_{b=1}^N \hat{J}_b(1)\chi_a(1) - \sum_{b=1}^N \hat{K}_b(1)\chi_a(1)$$

Expandindo a proposta de Roothan em (17):

$$\hat{F} \sum_{\mu} C_{\mu i} \Phi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu} C_{\mu i} \Phi_{\mu} \quad (18)$$

Multiplicando em ambos os lados por Φ_{ν}^* e integrando em todo o espaço temos:

$$\sum_{\mu} C_{\mu i} \int d\vec{r} \Phi_{\nu}^* \hat{F} \Phi_{\mu} = \varepsilon_i \sum_{\mu} C_{\mu i} \int d\vec{r} \Phi_{\nu}^* \Phi_{\mu} \quad (19)$$

$$\sum_{\mu} C_{\mu i} F_{\mu\nu} = \varepsilon_i \sum_{\mu} C_{\mu i} S_{\mu\nu} \quad (20)$$

Que é uma equação matricial, com isso podemos reescrever:

$$FC = \varepsilon SC \quad (21)$$

Esta equação secular é determinada de equação de Hartree-Fock-Roothan[1].

Método DFT

Slater publicou um artigo intitulado “Uma simplificação do método de Hartree-Fock”[2]. Que tinha sua própria definição para o termo de exchange neste trabalho ele procurou um valor médio para o termo de troca afim de contornar a necessidade de resolver as integrais deste operador.

Seja a equação de Hartree-Fock:

$$\begin{aligned} \hat{h} \psi_i(q_1) + \left[\sum_{k=1}^n \int \psi_k^*(q_2) \psi_k(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2 \right] \psi_i(q_1) + \\ - \sum_{k=1}^n \left[\int \psi_k^*(q_2) \psi_i(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2 \right] \psi_k(q_1) = \varepsilon_i \psi_i(q_1) \end{aligned} \quad (22)$$

No lado esquerdo da equação o primeiro termo representa o hamiltoniano monoelétrônico, o segundo o operador de coulomb e o terceiro o operador de troca.

Slater dividiu a densidade eletrônica em contribuições de elétrons com spin up mais a contribuição dos elétrons com spin down:

$$\rho = \rho_{\uparrow} + \rho_{\downarrow} = -e \sum_{k=1}^n \psi_k^* \psi_k \quad (23)$$

Onde cada elétron terá a região *Hole of Fermi* dada por:

$$r_0(r) = \left(\frac{3e}{4\pi\rho_{\downarrow}(r)} \right)^{1/3} \quad (24)$$

Slater reescreve a equação de Hatree-Fock :

$$\begin{aligned} \hat{h} \psi_i(q_1) + \left[\sum_{k=1}^n \int \psi_k^*(q_2) \psi_k(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2 \right] \psi_i(q_1) + \\ - \sum_{k=1}^n \left[\frac{\int \psi_i^*(q_1) \psi_k^*(q_2) \psi_k(q_1) \psi_i(q_2) \frac{e^2}{r_{12}} dq_2}{\psi_i^*(q_1) \psi_i(q_1)} \right] \psi_i(q_1) = \varepsilon_i \psi_i(q_1) \end{aligned} \quad (25)$$

Que leva a um resultado semelhante a equação de Schroedinger para um único elétron.

A densidade de carga média de exchange é dada por:

$$\rho_{ex} = -e \sum_{k=1}^n \frac{\psi_i^*(q_1) \psi_k^*(q_2) \psi_k(q_1) \psi_i(q_2)}{\psi_i^*(q_1) \psi_i(q_1)} \quad (26)$$

Que integrando sobre q_2 fornece a carga elementar do elétron e quando $q_1 \rightarrow q_2$ o resultado será a própria densidade de carga de q_1 .

$$\rho_{ex} = -e \sum_{k=1}^n \psi_k^*(q_1) \psi_k(q_1) \quad (27)$$

Teoremas do DFT

O método do DFT está baseado nos 2 teoremas de Hohenberg e Kohn. O primeiro teorema diz que o potencial efetivo sentido pelos elétrons é um funcional que depende unicamente da densidade eletrônica. O segundo teorema está associado com um processo de mínimo, onde a solução mais próxima da verdadeira para a densidade eletrônica é aquela que minimiza a Energia do estado fundamental.

Equação de Kohn-Sham e o potencial efetivo

P. Hohenberg e W. Kohn demonstraram que a energia do estado fundamental de um gás não homogêneo e interagente sujeito a um potencial estático é dado por:

$$E[\rho] = \int d^3r v(r)\rho(r) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')d^3rd^3r'}{|r-r'|} + G[\rho] \quad (28)$$

Onde $G[\rho]$ que é um funcional universal da densidade eletrônica é dado por:

$$G[\rho] = T_0[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (29)$$

Onde $T_0[\rho]$ é o funcional que representa a energia cinética. Neste funcional os elétrons são não interagentes e $E_{xc}[\rho]$ é a interação de *exchange*. De forma análoga ao termo de troca na equação de Hartree-Fock [3].

Utilizando o teorema variacional em $E[\rho]$ tendo, como vínculo:

$$\int d^3r \rho(r) = N \quad (30)$$

Temos:

$$\delta \left\{ E[\rho] - \lambda \left(\int \rho(r) d^3r - N \right) \right\} = 0 \quad (31)$$

$$\delta \left\{ \int d^3r \rho(r) v(r) + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')d^3rd^3r'}{|r-r'|} + \left[\hat{T}_0[\rho] + E_{xc}[\rho] - \lambda \left[\int \rho(r) d^3r - N \right] \right] \right\} = 0 \quad (31)$$

$$\delta \rho(r) \left\{ \int \left[v(r) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r')d^3r'}{|r-r'|} - \lambda \right] d^3r + \frac{\delta \hat{T}_0}{\delta \rho} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right\} = 0 \quad (32)$$

Escrevendo a energia cinética como:

$$\hat{T}_0 = \int d^3r \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \rho(r) \quad (33)$$

E o termo de exchange dado por:

$$E_{xc}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) d^3r \quad (34)$$

Definindo:

$$\mu_{xc}[\rho] = \frac{\delta}{\delta\rho} (\rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho)) \quad (35)$$

Com as equações (33), (34) e (35) a equação (32) pode então ser reescrita:

$$\delta\rho(r) \left\{ \int d^3r \left[v(r) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r') d^3r'}{|r-r'|} - \lambda - \frac{1}{2} \nabla^2 + \mu_{xc}[\rho] \right] \right\} = 0 \quad (36)$$

Usando a definição da densidade eletrônica podemos reescrever a equação (36) como:

$$\int \left\{ \sum_i \delta\psi_i^*(r) \psi_i(r) + \sum_i \psi_i^*(r) \delta\psi_i(r) \right\} \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v(r) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r') d^3r'}{|r-r'|} + \mu_{xc}[\rho] - \lambda \right] d^3r = 0 \quad (37)$$

Que resultará na soma de duas equações onde uma é equivalente ao complexo conjugado da outra.

$$\int \left\{ \delta\psi_i^*(r) \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] - \lambda \right] \psi_i(r) + c.c. \right\} d^3r = 0 \quad (38)$$

Onde o potencial efetivo de Kohn-Sham é definido como sendo:

$$v^{KS}[\rho] = v(r) + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r') d^3r'}{|r-r'|} + \mu_{xc}[\rho] \quad (39)$$

Igualando o integrando da equação (38) a zero, verifica-se que o multiplicador de lagrange torna-se o autovalor da equação obtida. Esta equação, juntamente com a definição (39) é denominada de equação de Kohn-Sham:

$$\left(-\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}[\rho] \right) \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (40)$$

A equação de Kohn-Sham assemelha-se a equação de Schrodinger de uma partícula com o potencial dado pelo potencial de Kohn-Sham

Escrevendo de outra maneira:

$$\hat{h}^{KS}\psi_i(r) = \varepsilon_i\psi_i(r) \quad (41)$$

A solução dessa equação, assim como na equação de Hartree-Fock só pode ser obtida através de um método autoconsistente, pois o hamiltoniano KS depende do funcional densidade. Assim o método adotado de resolução segue os seguintes passos: 1-propõe-se um funcional, 2-calcula-se o potencial de KS e, conseqüentemente seu hamiltoniano é obtido, 3-resolve-se a equação de Khon-Sham e com isso teremos $\psi_i(r)$ e conseqüentemente o funcional densidade. Se o funcional densidade de 3 for diferente do proposto este não é aceito como solução, e devemos retornar ao ponto de início até que o funcional proposto seja igual ao obtido em 3[4].

Estados excitados

A descrição de um sistema molecular proposto por Hartree-Fock, dado por um único determinante, fornece somente o estado fundamental. Analisaremos aqui a solução para sistemas com estado excitado.

O número de estados excitados que um sistema pode estar é infinito, mas para fins práticos determina-se uma quantidade total de spin orbitais $2K$ onde existem N elétrons.

Nas equações (42), (43) e (44) temos respectivamente o determinante não excitado, com uma excitação e duplamente excitado.

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_a\chi_b\cdots\chi_N\rangle \quad (42)$$

$$|\Psi_a^r\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_b\cdots\chi_N\rangle \quad (43)$$

$$|\Psi_{ab}^{rs}\rangle = |\chi_1\chi_2\cdots\chi_r\chi_s\cdots\chi_N\rangle \quad (44)$$

A quantidade de determinantes pode ser determinada pela combinação entre os estados totais e o número de elétrons:

$$\binom{2K}{N} = \frac{(2K)!}{N!(2K-N)!} \quad (45)$$

A auto função total pode ser dada com um somatório infinito de todas as possíveis excitações:

$$|\Phi\rangle = c_0|\Psi_0\rangle + \sum_{ra} c_a^r |\Psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} c_{ab}^{rs} |\Psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} c_{abc}^{rst} |\Psi_{abc}^{rst}\rangle \quad (46)$$

Esta autofunção também é conhecida como função de onda completa CI.

Para construir a matriz CI é necessário conhecer o teorema de Brillouin e algumas observações devem ser feitas.

O teorema de Brillouin diz que o elemento de matriz Hamiltoniano obtido com o determinante não excitado e um determinante excitado uma vez é igual à zero. Estados não excitados também fornecem blocos nulos para determinantes com excitações duplas e quadruplas, excitações únicas também resultam em elementos nulos para interações com determinantes quadruplamente excitados.

As interações do determinante do estado fundamental com as excitações únicas são levadas em consideração nos outros determinantes onde existem excitações duplas.

$$\begin{bmatrix} \langle \Psi_0 | H | \Psi_0 \rangle & \langle \Psi_0 | H | S \rangle = 0 & \langle \Psi_0 | H | D \rangle & \langle \Psi_0 | H | T \rangle = 0 & \langle \Psi_0 | H | Q \rangle = 0 \\ & \langle S | H | S \rangle & \langle S | H | D \rangle & \langle S | H | T \rangle & \langle S | H | Q \rangle = 0 \\ & & \langle D | H | D \rangle & \langle D | H | T \rangle & \langle D | H | Q \rangle \\ & & & \langle T | H | T \rangle & \langle T | H | Q \rangle \\ & & & & \langle Q | H | Q \rangle \end{bmatrix}$$

Figura A.1: Matriz CI para excitações quádruplas, Essa matriz é Hermitiana, e os elementos são reais, sendo portanto também simétrica, está mostrado aqui somente a parte upper da matriz.

Funções de Base

Existem inúmeras funções de base poliatômicas, podem-se distinguir dois conjuntos principais, que são as de Slater e as Gaussianas. A escolha do conjunto de funções de base, a princípio parece não seguir um critério de escolha específico. Existem inúmeras funções de base e busca-se principalmente que possam satisfazer duas condições importantes:

1-O número de termos na série da combinação linear formada deve ser o menor possível com uma precisão aceitável.

2-Devem ser aquelas que minimizem o custo computacional nas integrais de dois corpos.

Para a primeira condição destaca-se o conjunto formado pelas funções do tipo Slater, e as gaussianas são as que melhor satisfazem a segunda exigência.

Existem algumas diferenças básicas entre as funções de Slater e as gaussianas que possuem respectivamente as formas normalizadas:

$$\phi_{1s}^{SF}(\zeta, \vec{r} - R_A) = (\zeta^3 / \pi)^{1/2} e^{-\zeta|\vec{r}-R_A|} \quad (47)$$

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, \vec{r} - R_A) = (2\alpha / \pi)^{3/4} e^{-\alpha|\vec{r}-R_A|^2} \quad (48)$$

As funções Gaussianas possuem derivada igual a zero em $r=0$, enquanto que as funções de Slater possuem um valor finito e menor que zero para a derivada na origem. As Gaussianas chegam a zero muito mais rápido que as funções de Slater. Essas diferenças estão ilustradas nas figuras (47) e (48).

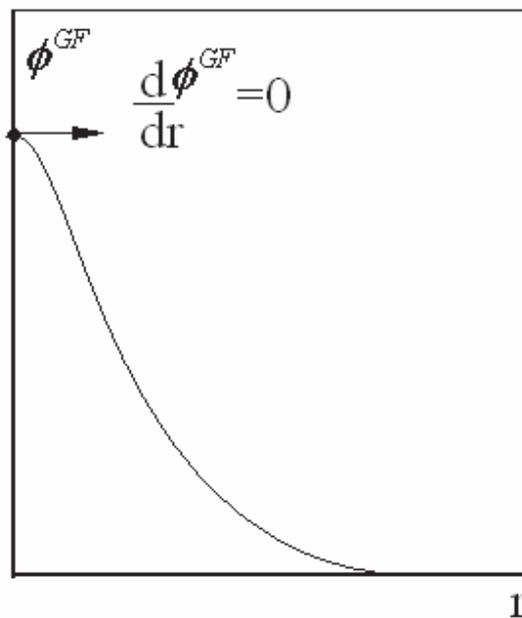


Figura A.2: Curva gaussiana característica com derivada nula na origem

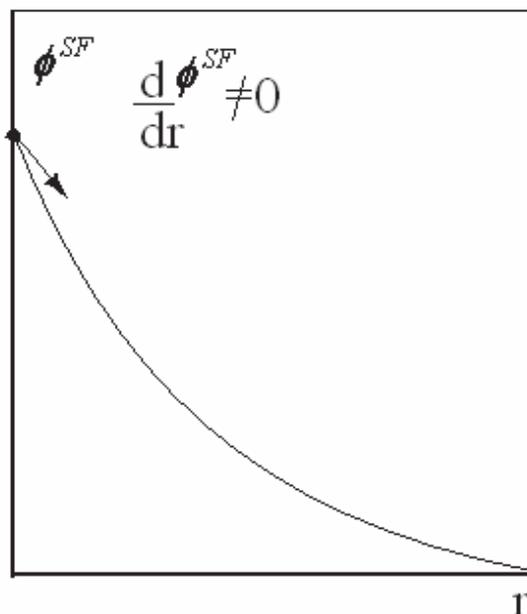


Figura A.3: Curva exponencial negativa das funções de Slater, com derivada diferente de zero na origem e decaimento a zero para maiores valores de r do que para as gaussianas.

As funções gaussianas apresentam uma facilitação no cálculo de termos que envolvem dois corpos, pois possuem a propriedade em que o produto de duas funções gaussianas pode ser dado por apenas uma função gaussiana.

Usando a função gaussiana em (1), centrada em A e outra função gaussiana do mesmo tipo, porém centrada em B, o produto destas é dado por uma gaussiana centrada em R_p :

$$\phi_{1s}^{GF}(\alpha, \vec{r} - R_A) \phi_{1s}^{GF}(\beta, \vec{r} - R_B) = K_{AB} \phi_{1s}^{GF}(p, \vec{r} - R_p) \quad (49)$$

Uma tentativa de utilizar em um mesmo conjunto de funções de base as qualidades das funções de Slater e das gaussianas é conhecido como conjunto de funções gaussianas contraídas. Para obter funções gaussianas descrevendo um comportamento mais próximo de uma função de Slater utilizamos uma combinação linear de gaussianas, onde se escolhe coeficientes que forneçam o comportamento mais próximo das funções de Slater otimizadas.

Para obter o melhor expoente das funções de Slater, utilizamos um cálculo de campo autoconsistente. Destas funções otimizadas é que obtem-se os coeficientes da

combinação linear das conhecidas STO-NG (*Slater Type Orbitals*) e NG refer-se ao número de termos com gaussianas na contração.

Para obter os coeficientes da combinação linear das STO-NG, buscamos minimizar as seguintes integrais:

$$\int d\vec{r} \left[\phi_{1s}^{SF}(\vec{r}) - \phi_{1s}^{GF}(\vec{r}) \right]^2 \quad (50)$$

$$\int d\vec{r} \left[\phi_{2s}^{SF}(\vec{r}) - \phi_{2s}^{CGF}(\vec{r}) \right]^2 + \int d\vec{r} \left[\phi_{2p}^{SF}(\vec{r}) - \phi_{2p}^{CGF}(\vec{r}) \right]^2 \quad (51)$$

De acordo com a equação (5) os coeficientes serão iguais para o mesmo número quântico principal.

Conjunto de Base Double Zeta 4-31G

Consiste num conjunto de funções STO-NG, onde os elétrons internos são STO-4G e os elétrons de valência são dados por dois conjuntos, um com uma STO-3G e outro com apenas uma gaussiana.

Conjunto de bases polarizadas: 6-31G* e 6-31G**

São utilizadas quando há uma forte polarização do sistema estudado. Como exemplo, pode ser citado o átomo de hidrogênio cuja função que o descreve pode ser somente uma do tipo 1s. Se quisermos estudar o átomo de hidrogênio sob ação de um campo elétrico intenso, podemos misturar a função 1s com uma do tipo p, criando assim uma função híbrida para este caso. A diferença entre o conjunto 6-31G* e 6-31G**, que seguem a mesma estrutura das 4-31G, é que a primeira usa orbitais do tipo d e a segunda do tipo p para levar em conta os efeitos de polarização[1].

Métodos Semi empíricos

Possuem uma precisão menor que os métodos ab initio, dentre os vários métodos semi empíricos podemos destacar o CNDO, o INDO, o MNDO/3, o MINDO/3, o MNDO, o MNDO/d, o AM1 e o PM3.

O método CNDO (complete Neglect Differential Overlap) é o que possui a menor precisão de todos os métodos NDO, porém é o mais rápido computacionalmente. O INDO (Intermediate Neglect Differential Overlap) possui um custo computacional comparável

com o CNDO, mas apresenta um grau de precisão maior que este. O primeiro método de Dewar o MINDO/3 (modified INDO/3) fornece melhores geometrias otimizadas assim com o calor de formação quando comparados com os métodos anteriores. Com o objetivo de corrigir alguns problemas do MINDO/3 foi criado o MNDO (modified NDO) utilizado principalmente para obter geometrias moleculares, momento de dipolo, energia de ionização, afinidade eletrônica e outras propriedades. O método MNDO/d é uma versão do MNDO com orbitais do tipo d, com muitos parâmetros para novos elementos. Para resolver a imprecisão envolvida nos cálculos com NDO, que surgem relativas à forte participação da repulsão elétron-elétron, foi criado o AM1(Austin Method 1), que deriva do MNDO. Dentre os métodos semi empíricos aqui citados é o mais preciso. O método PM3(parametric method 3) muito utilizado em moléculas orgânicas é uma reparametrização do AM1, consistindo nisto a única diferença entre estes dois métodos[5].

Método de Huckel

A teoria de orbitais moleculares foi introduzida pela primeira vez por Hund e Mulliken por volta de 1928. Foi Huckel quem introduziu a teoria de orbitais para moléculas conjugadas. Coulson e Longuet-Higgins publicaram uma série de artigos com o aperfeiçoamento da teoria de Huckel feita por Lennard-Jonnes e Coulson.

Equação Secular de Huckel:

Usamos para construir a equação secular uma função de onda do tipo LCAO:

$$\psi_j = c_{j1}\varphi_1 + c_{j2}\varphi_2 + \dots \quad (52)$$

Que satisfazem a equação de autovalor:

$$H_{ef}\psi = E\psi \quad (53)$$

Suposições no método de Huckel:

1-Os elementos da diagonal principal do Hamiltoniano são iguais para uma mesma base φ . Este valor é geralmente conhecido por α .

Onde α é dado por:

$$\alpha = \int \varphi_r^* H_{ef} \varphi_r d\tau \quad (54)$$

Como este elétron está ligado, o valor de α deve ser negativo. O parâmetro α que utilizamos é igual ao potencial de ionização do orbital considerado. Algumas justificativas podem ser dadas para essa aproximação: i-O potencial de ionização difere de α desde que a ionização dos átomos de carbono ocorra sem a presença de outros átomos de carbono. ii- Deve-se ter pouca reorganização eletrônica.

2-Os elementos fora da diagonal principal são iguais a zero desde que os átomos não estejam ligados. Considera-se que os átomos estejam desligados quando sua distância for maior ou igual a dois angstroms. Numa distância dessa ordem temos overlaps da ordem de 0.04 que são assumidos serem iguais a zero.

3-Nos átomos ligados fora da diagonal principal usamos um valor empírico β . Que pode ser obtido por:

$$\beta = \int \varphi_r^* H_{ef} \varphi_s d\tau \quad (55)$$

4-A matriz overlap da equação secular é dada pela matriz identidade [6].

Referências:

- [1] A. Szabo, N. S. Ostlund, MODERN QUANTUM CHEMISTRY, (1996).
- [2] J. C. Slater, *A simplification of Hartree-Fock Method*, PHYSICAL REVIEW, (1951).385-390, Vol. 81.
- [3] P. Hohenberg, W. Khon, *Inhomogeneous electron gas*, PHYSICAL REVIEW, (1964), 864-871, Vol. 136.
- [4] J. D. M. Viana, A. Fazzio, S. Canuto, TEORIA QUÂNTICA DE MOLÉCULAS E SÓLIDOS: SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL, (2004).
- [5] Manual: COMPUTATIONAL CHEMISTRY, Program HyperChem 7.51, Molecular Modeling System, Hypercube, Inc., 2002.
- [6] Lionel Salem, THE MOLECULAR ORBITAL THEORY OF CONJUGATED SYSTEMS, (1974)

Apêndice B

Tabelas de transição para os espectros de absorção

Neste apêndice são mostradas as tabelas de transições dos espectros de absorção obtidos via AM1/ZINDOS/CI e PM3/ZINDOS/CI.

Oligômeros de carga nula AM1

Tabela B.1: Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga nula e configuração antiparalela obtidos via AM1+ZINDO/S

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o monômero
326,1 nm	0,5117	0,62 H-1→L>
503,3 nm	0,1952	-0,68 H→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o dímero
624,4 nm	0,9315	0,656 H→L>
306,4 nm	0,8291	-0,37 H-1→L+1> 0,39 H-2→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o trímero
692,5 nm	1,4232	-0,63 H→L>
307,5 nm	1,0794	-0,41 H-3→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o tetrâmero
780,0 nm	2,1425	-0,61 H→L>
306,6 nm	1,6171	0,36 H-6→L>

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o pentâmero
813,3 nm	2,6591	-0,58 H→L>
296,9 nm	1,5491	0,32 H-8→L+1>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o hexâmero
841,0 nm	3,1751	-0,56 H→L>
307,4 nm	0,5121	0,43 H-1→L+1>

Tabela B.2: Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga nula e configuração paralela obtidos via AM1+ZINDO/S

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o monômero
326,1 nm	0,5117	0,62 H-1→L>
503,3 nm	0,1952	-0,68 H→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o dímero
308,0 nm	0,9804	0,45 H-2→L> -0,33 H-3→L+1>
577,0 nm	0,6943	0,62 H→L> 0,31 H-1→L+1>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o trímero
719,4 nm	1,5263	0,63 H→L>
310,7 nm	1,4881	0,49 H-5→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o tetrâmero
304,6 nm	2,2660	-0,51 H-7→L>
776,6 nm	2,0963	0,61 H→L>

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o pentâmero
810,1 nm	2,5005	0,58 H→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o Hexâmero
834,9 nm	2,7527	-0,56 H→L>

Oligômeros com carga -2 AM1.

Tabela B.3: Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga -2 e configuração antiparalela obtidos via AM1+ZINDO/S.

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições dos Estados CI para o monômero
344,5 nm	0,8865	-0,62 BP1→L+1>
470,5 nm	0,3754	0,65 BP2→L+1>
177,5 nm	0,3559	-0,61 H-1→L+1>
425,2 nm	0,2742	0,69 BP2→L+3>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições dos Estados CI para o Dímero
399,5 nm	1,5654	-0,34 BP2→L+2> -0,39 BP1→L+1>
765,4 nm	0,6806	0,64 BP2→L>
271,0 nm	0,6731	-0,51 H-1→L>
317,6 nm	0,3735	-0,41 BP1→L+1> -0,52 H→L>
171,4 nm	0,2729	0,47 H-3→L+5>
166,1 nm	0,2664	-0,33 H-3→L+5> -0,35 H-5→L+5>
205,6 nm	0,2420	0,47 H-4→L> -0,37 H-6→L>

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições dos Estados CI para o trimero
888,5 nm	1,3982	0,37 BP2→L+2> -0,38 H→L+1>
443,4 nm	0,6457	0,33 BP2→L+3> -0,42 BP1→L+2>
374,5 nm	0,5411	0,33 BP2→L+3> -0,49 H→L>
485,9 nm	0,4985	0,36 BP2→L> -0,40 BP1→L+1> 0,31 H→L>
278,0 nm	0,4949	0,47 H-3→L>
277,5 nm	0,4313	0,37 H-2→L> -0,41 H-2→L+1>
273,9 nm	0,2915	-0,47 H→L+3>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições dos Estados CI para o tetramero
919 nm	2,2856	0,49 BP2→L> -0,42 BP1→L+1>
461,5 nm	1,2592	0,38 BP2→L+4>
278,7 nm	0,7695	-0,36 H-3→L+1>
354,5 nm	0,4268	-0,35 L-2→L+2>
250,6 nm	0,3904	0,41 H-5→L+2> 0,37 H-6→L+1>
606,4 nm	0,2963	-0,53 BP2→L+2>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições dos Estados CI para o pentâmero
939,5 nm	2,9694	0,46 BP2→L> 0,42 BP1→L+1>
475,3 nm	1,1034	-0,38 H→L>

271,5 nm	0,7286	-0,33 H-6→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições dos Estados CI para o hexamero
978,4 nm	3,4805	-0,43 BP2→L> 0,39 BP1→L+1>
552,1 nm	0,4428	0,34 BP2→L+2>
289,2 nm	0,3331	0,33 H-6→L+1>

Tabela B.4: Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga -2 e configuração paralela obtidos via AM1+ZINDO/S.

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o monômero
344,5 nm	0,8865	-0,62 BP1→L+1>
470,5 nm	0,3754	0,65 BP2→L+1>
177,5 nm	0,3559	-0,61 H-1→L+1>
425,2 nm	0,2742	0,69 BP2→L+3>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o dímero
401,3 nm	1,3378	-0,39 BP2→L+2> -0,40 BP1→L+1>
766,5 nm	0,6298	0,64 BP2→L>
267,2 nm	0,6105	-0,57 H-1→L>
318,7	0,3454	-0,39 BP1→L+1> 0,51 H→L>
172,0 nm	0,2721	-0,50 H-3→L+2>
272,1 nm	0,2472	0,31 BP2→L+5> 0,39 BP1→L+2>
166,9 nm	0,2354	0,43 H-5→L+2>

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o trimero
892,5	1,4551	0,54 BP2→L> 0,39 BP1→L+1>
375,1 nm	0,5686	-0,33 BP2→L+3> 0,49 H→L>
485,3 nm	0,5257	-0,35 BP2→L> 0,39 BP1→L+1> 0,32 H→L>
448,0 nm	0,4688	0,33 BP2→L+3> -0,32 BP1→L+1> 0,43 BP1→L+2>
277,5 nm	0,4625	0,33 H-3→L>
277,8 nm	0,4083	-0,38 H-2→L>
255,1 nm	0,4019	0,52 H-4→L+2>
367,1 nm	0,3544	-0,42 BP2→L+5> -0,40 BP1→L+6>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o tetrâmero
919,2 nm	2,1432	-0,49 BP2→L> -0,42 BP1→L+1>
466,2 nm	0,9643	0,39 BP2→L+4>
277,7 nm	0,6348	0,36 H-4→L+1>
247,4 nm	0,4469	-0,46 H-5→L+2>

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o pentâmero
938,4 nm	2,6405	0,46 BP2→L> -0,42 BP1→L+1>
479,0 nm	1,0434	-0,36 H→L>
845,3 nm	0,4293	-0,43 BP2→L+1> 0,37 BP1→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o hexamero
975,6 nm	2,8331	-0,39 BP2→L> 0,32 BP1→L> 0,35 BP1→L+1>
871,0 nm	0,9215	0,48 BP2→L+1> -0,33 BP1→L>
553,0 nm	0,4022	0,33 BP2→L+2>

Oligômeros com carga +2 AM1.

Tabela B.5: Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga +2 e configuração antiparalela obtidos via AM1+ZINDO/S.

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais Contribuições dos Estados CI para o Monômero
359,6 nm	0,6179	0,63 H-1→BP1>
237,9 nm	0,5002	-0,39 H→L+1> 0,39 H-5→BP1>
195,8 nm	0,4245	-0,57 H-1→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais Contribuições dos Estados CI para o dímero
479,8 nm	1,9545	0,60 H→BP1>
303,5 nm	0,9570	0,39 H-1→BP2> 0,38 H-2→L>

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais Contribuições dos Estados CI para o trímero
636,4 nm	2,7857	-0,62 H→BP1>
292,7 nm	0,5044	-0,35 H-2→L> 0,32 H-2→L+1>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais Contribuições dos Estados CI para o tetrâmero
712,7 nm	3,7584	-0,56 H→BP1> -0,34 H-1→BP2>
395,9 nm	0,7257	-0,47 H→L+2>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais Contribuições dos Estados CI para o pentâmero
754,9 nm	4,4575	-0,51 H→BP1> -0,38 H-1→BP2>
391,2 nm	0,8330	-0,55 H→L+3>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais Contribuições dos Estados CI para o hexâmero
810,4 nm	5,1562	-0,47 H→BP1> 0,42 H-1→BP2>
287,2 nm	0,6096	0,37 H-6→L+2> -0,34 H-6→L+3>

Tabela B.6: Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga +2 e configuração paralela obtidos via AM1+ZINDO/S.

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições dos Estados CI para o Monômero
359,6 nm	0,6179	0,63 H-1→BP1>
237,9 nm	0,5002	-0,39 H→L+1> 0,39 H-5→BP1>

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições dos Estados CI para o dímero
481,3 nm	1,9817	0,61 H→BP1>
313,0 nm	1,0333	0,45 H-1→L> 0,41 H-2→BP2>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições dos Estados CI para o trímero
628,3 nm	2,8086	0,62 H→BP1>
293,1 nm	1,0890	-0,34 H-2→L+1> 0,39 H-3→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições dos Estados CI para o tetrâmero
711,0 nm	3,5260	0,56 H→BP1> -0,34 H-1→BP2>
285,2 nm	1,4998	-0,33 H-5L>
397,5 nm	0,4125	-0,51 H→L+2>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições dos Estados CI para o pentâmero
752,5 nm	3,9781	0,51 H→BP1> 0,38 H-1→BP2>
286,5 nm	1,1445	0,33 H-6→L+1>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições dos Estados CI para o hexâmero
806,8 nm	4,1255	-0,39 H→BP1> -0,38 H-1→BP2>
286,4 nm	0,6427	-0,34 H-6→L+2>

Oligômeros neutros PM3

Tabela B.7: Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga nula e configuração antiparalela obtidos via PM3+ZINDO/S.

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o monômero
311,9 nm	0,4857	-0.608 H-1→L>
287,2 nm	0,4786	-0.67 H→L+1>
484,2 nm	0,1901	-0.69 H→L>
224,9 nm	0,4447	0.39 H→L+6>
176,8 nm	0,4480	0.41 H-1→L+8>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o dímero
585,0 nm	0,8663	0.625 H→L>
295,3 nm	0,8371	0.368 H-1→L+1>
170,9 nm	0,6002	-0.354 H-4→L+4> -0.431 H-5→L+3> 0.32 H-6→L+4>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o trímero
660,1 nm	1,3804	-0,631 H→L>
295,9 nm	0.935	-0.52 H-3→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o tetrâmero
699,5 nm	1,9877	0.604 H→L>
293,3 nm	1,4417	0.43 H-4→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o pentâmero
722,3 nm	2,477	-0.575 H→L>
285,3 nm	1,1724	-0.332 H-5→L>

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o hexâmero
738,8 nm	2,9973	0.545 H→L>

Tabela B.8: Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga nula e configuração paralela obtidos via PM3+ZINDO/S.

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o monômero
311,9 nm	0,4857	-0.608 H-1 →L>
287,2 nm	0,4786	-0.67 H→L+1>
484,2 nm	0,1901	-0.69 H→L>
224,9 nm	0,4447	0.39 H→L+6>
176,8 nm	0,4480	0.41 H-1→L+8>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o dímero
164,3 nm	0,4762	-0,417 H-4→L+7> -0.486 H-7→L+2>
299,8 nm	1,0195	-0,349 H→L+3> 0,465 H-3→L>
586,1 nm	0,8636	0,651 H→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o trímero
659,1 nm	1,4196	0,631 H→L>
292,5 nm	1,542	-0,54 H-5→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o tetrâmero
699,4 nm	1,939	-0,603 H→L>
291,9 nm	2,003	-0,513 H-7→L>

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o pentâmero
724,3 nm	2,318	0,574 H→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o hexâmero
739,9 nm	2,6033	0,547 H→L>

Oligômeros com carga -2 PM3

Tabela B.9: Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga -2 e configuração antiparalela obtidos via PM3+ZINDO/S.

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o monômero
343,4 nm	0,8639	0,669 BP1 →L>
176,9 nm	0,3663	-0,655 H-1→L>
470,3 nm	0,3567	0,674 BP2→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o dímero
394,3 nm	1,5539	-0,34 BP2→L+2> -0,39 BP1→L+1>
746,2 nm	0,6639	0,64 BP2→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o trímero
859,4 nm	1,2820	0,53 BP2→L> 0,39 BP1→L+1>
474,1 nm	0,4922	-0,361 BP2 →L> 0,41 BP1→L+1>
436,3 nm	0,6457	-0,33 BP2→L+4> 0,42 BP1→L+31>

269,0 nm	0,9549	0,37 H-2→L+1> 0,441 H-3→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o tetrâmero
898,9 nm	2,2429	0,47 BP2→L> -0,43 BP1→L+1>
453,8 nm	1,2987	0,375 BP2→L+4>
272,6 nm	0,8981	0,33 H-3→L+1> -0,33 H-4→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o pentâmero
906,9 nm	2,9156	0,45 BP2→L> -0,43 BP1→L+1>
461,8 nm	1,207	0,37 H→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o hexâmero
926,2 nm	3,295	-0,38 BP2→L> 0,42 BP1→L+1>

Tabela B.10: Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga -2 e configuração paralela obtidos via PM3+ZINDO/S.

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o monômero
343,4 nm	0,8639	0,669 BP1→L>
176,9 nm	0,3663	-0,655 H-1→L>
470,3 nm	0,3567	0,674 BP2→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o dímero
396,9 nm	1,3329	-0,376 BP2→L+2> -0,401 BP1→L+1>
262,1 nm	0,6444	0,586 H-1→L>

752,7 nm	0,597	0,648 BP2→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o trímero
874,7 nm	1,407	0,536 BP2→L> 0,401 BP1→L+1>
475,6 nm	0,5507	0,361 BP2→L> -0,385 BP1→L+1> 0,324 H→L>
443,1 nm	0,4304	-0,323 BP2→L+4> 0,335 BP1→L+1> 0,433 BP1→L+2>
269,3 nm	0,9882	0,384 H-2→L+1> 0,461 H-3→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o tetrâmero
908,8 nm	2,1274	-0,486 BP2→L> 0,434 BP1→L+1>
461,9 nm	0,9730	-0,395 BP2→L+4>
272,3 nm	0,7196	0,377 H-4→L+2>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o pentâmero
915,6 nm	2,6366	0,465 BP2→L> -0,431 BP1→L+1>
468,7 nm	1,018	0,359 H→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o hexâmero
939,5 nm	2,789	-0,39 BP2→L> -0,42 BP1→L+1>

Oligômeros com carga +2 PM3

Tabela B.11: Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga +2 e configuração antiparalela obtidos via PM3+ZINDO/S.

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o monômero
340,3 nm	0,8422	-0,39 H→BP1> 0,51 H-2→BP1>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o dímero
478,7 nm	1,9369	-0,63 H→BP1>
296,6 nm	0,9713	0,39 H-1→BP2> 0,38 H-2→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o trímero
630,1 nm	2,6971	0,62 H→BP1>
283,0 nm	0,6578	0,32 H→L+3>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o tetrâmero
703,3 nm	3,6733	0,56 H→BP1> -0,35 H-1→BP2>
390,2 nm	0,9121	-0,37 H→L+2>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o pentâmero
742,5 nm	4,3257	0,50 H→BP1> -0,39 H-1→BP2>
382,6 nm	0,8485	0,43 H→L+3>
279,2 nm	0,7092	-0,34 H-6→L> -0,41 H-6→L+1>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o hexâmero
787,4 nm	4,9670	0,44 H→BP1>

		0,42 H-1→BP2>
445,3 nm	1,0966	-0,33 H→L>
282,2 nm	0,6503	0,33 H-5→L+1> 0,35 H-5→L+2>

Tabela B.12: Relações entre a energia de excitação, força do oscilador e principais coeficientes da função CI, para o BDT com carga +2 e configuração paralela obtidos via PM3+ZINDO/S.

Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o monômero
340,3 nm	0,8422	-0,39 H→BP1> 0,51 H-2→BP1>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o dímero
480,2 nm	1,9675	-0,64 H→BP1>
304,1 nm	0,8659	0,39 H-1→L> 0,32 H-2→BP2>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o trímero
624,4 nm	2,7480	0,62 H→BP1>
285,4 nm	1,0444	0,32 H-2→L+1> 0,35 H-3→L>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o tetrâmero
704,5 nm	3,4417	0,55 H→BP1> -0,35 H-1→BP2>
278,3 nm	1,0383	0,36 H-4→L+1>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o pentâmero
744,7 nm	3,8257	0,50 H→BP1>

		0,39 H-1→BP2>
421,7 nm	8,5210	-0,36 H→L+2>
279,2 nm	0,5978	-0,41 H-5→L+1>
Energia de Excitação	Força do Oscilador	Principais contribuições CI para o hexâmero
782,1 nm	4,4304	0,40 H→BP1> 0,40 H-1→BP2>
278,1 nm	0,8352	0,33 H-7→L+1> 0,34 H-7→L+2>

Tabelas com as transições dos espectros obtidos via AM1/ZINDOS/CI para os dispositivos baseados no BDT

Tabela B.13: Principais transições do dispositivo baseado no BDT (carga nula) sob campo elétrico.

Potencial (V)	Energia de Excitação (nm)	Força do oscilador	Principais coeficientes CI
-3.75	690.7	1.4518	-0.44 H-1→L> -0.32 H-1→L+2>
	386.8	0.9075	-0.45 H-2→L+3> -0.34 H-2→L+4.
-1.65	1216,6	2.7662	-0.41 H→L> -0.37 H-1→L>
	316,5	0.5359	0.32 H-7→L> 0.31 H-7→L+1>
3.9	644.4	1.4063	-0.57 H→L+2>
	306.5	0.6020	-0.41 H-2→L+6> -0.41 H-4→L+6>

Tabela B.14: Principais transições do dispositivo baseado no BDT (carga negativa) sob campo elétrico.

Potencial (V)	Energia de Excitação (nm)	Força do oscilador	Principais coeficientes CI
-1.5	1117.0	2.2246	0.37 BP2→L> -0.44 BP2→L+1>
	425.3	0.4071	0.41 BP2→L+7>
	273.3	0.3956	-0.33 H-5→L> -0.51 H-5→L+1>
-0.15	952.8	1.9943	-0.62 BP2→L>
	588.4	0.8693	0.51 BP1→L+1>

	478.1	0.6309	0.33 H→L>
	450.4	0.5901	-0.59 BP1→L+3>
	251.1	0.3091	0.63 H-5→L+3>
1.35	964.6	1.7451	-0.41 BP2→L+1> -0.38 BP2→L+2>
	695.3	0.5097	-0.39 BP2→L+2>
	432.4	0.6937	-0.51 BP2→L+8>
	287.5	0.4347	0.34 H-3→L+1> 0.35 H-3→L+2>

Tabela B.15: Principais transições do dispositivo baseado no BDT (carga positiva) sob campo elétrico.

Potencial (V)	Energia de Excitação (nm)	Força do oscilador	Principais coeficientes CI
-1.05	793.9	2.9544	0.63 H→BP1>
	442.1	0.3289	-0.33 H-4→BP1>
	393.4	0.338	0.44 H-1→L+3>
	324.6	0.3788	-0.45 H-5→BP2> 0.41 H-5→L>
-0.15	792.9	3.129	0.62 H→BP1>
	541.9	0.6583	-0.43 H→BP2> 0.34 H-1→BP2>
	395.0	0.6836	-0.40 H→L+2>
	363.3	0.3021	-0.36 H→BP2>
	277.0	0.3694	-0.33 H-6→L+1>
0.75	770.7	3.2725	0.60 H→BP1>
	580.3	0.5190	0.47 H→BP2> -0.32 H-1→BP1>
	366.7	0.3052	0.37 H→L+2>
	282.0	0.4369	-0.39 H-6→L>
1.5	853.2	1.999	-0.61 H-2→BP2>
	480.1	0.4539	0.47 H-3→BP1>
	314.5	0.4082	0.32 H-5→BP2> 0.38 H-5→L> -0.34 H-5→L+1>
	309.6	0.6443	-0.45 H-6→L>

Apêndice C

Dispositivos eletrônicos usuais

Diodo

Consiste num dispositivo que conduz corrente elétrica apenas num sentido (polarizado diretamente). Quando o diodo está polarizado inversamente comporta-se como uma chave aberta no circuito.



Figura C.1: Símbolo que representa um diodo polarizado diretamente.

Semicondutores

Atualmente o elemento semicondutor que chama mais a atenção é o silício, mas ainda há produção em menor escala de germânio. Tais materiais semicondutores são produzidos com um nível de pureza muito elevado (uma parte em um bilhão). Tais níveis de pureza são necessários para não haver alteração de suas propriedades intrínsecas. Estes materiais até sob ação do calor podem ter suas características alteradas.

Quando um semicondutor é dopado, ele passa ser dito semicondutor extrínseco. Para fazer a dopagem é necessário fundir o material (silício, por exemplo) até que suas ligações covalentes sejam desfeitas. Se quisermos adicionar elétrons livres, então utilizamos elementos pentavalentes, nesse caso a dopagem é do tipo n. Quando átomos trivalentes são adicionados ao silício fundido tem-se a dopagem do tipo p.

A junção de dois materiais, um com dopagem do tipo p e o outro do tipo n forma uma junção pn, que é a base para o funcionamento dos dispositivos eletrônicos.

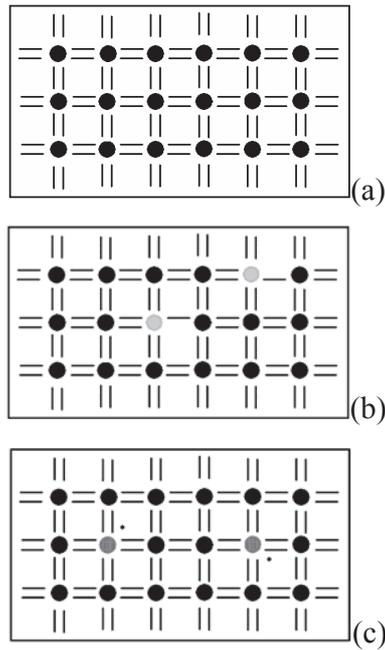


Figura C.2: Semicondutor puro (a), dopado com átomos tetravalentes (tipo p) e (c) pentavalentes (tipo n).

O diodo é um dispositivo formado pela junção de dois materiais semicondutores dopados. Um deles com uma dopagem do tipo p e o outro com uma dopagem do tipo n.

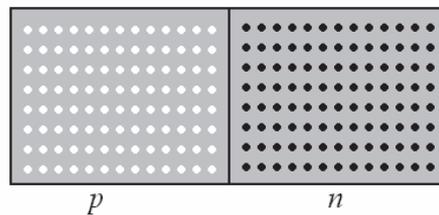


Figura C.3: Representação de um diodo, com as regiões p e n representadas.

Quando o diodo está sob ação de um potencial externo, podem ocorrer duas situações:

1. Polarização direta. Ocorre quando a tensão aplicada no diodo está com o pólo positivo conectado ao material do tipo p e o pólo negativo conectado ao material do tipo n.
2. Polarização reversa: Nesta situação o pólo negativo encontra-se conectado com o material do tipo p e o material do tipo n está ligado ao pólo positivo.

Na polarização direta o diodo é um bom condutor, enquanto que na polarização reversa não há passagem de corrente elétrica. Os diodos podem ser utilizados para transformar corrente contínua em corrente alternada.

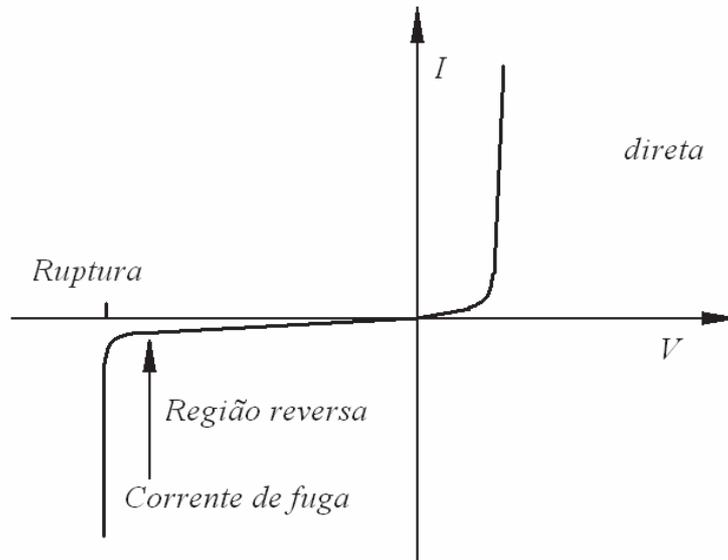


Figura C.4: Curva característica de um diodo.

Transistor

Os transistores possuem três regiões distintas: coletor, base e emissor. Estas regiões estão dopadas de forma p, n e p ou n, p e n. O comportamento do transistor, portanto, é equivalente a dois diodos.

O transistor polarizado é obtido quando é aplicada uma tensão externa. As regiões do transistor possuem diferentes níveis de dopagem. Sendo o emissor com o maior nível de dopagem, seguido pelo coletor e pela base (fracamente dopada).

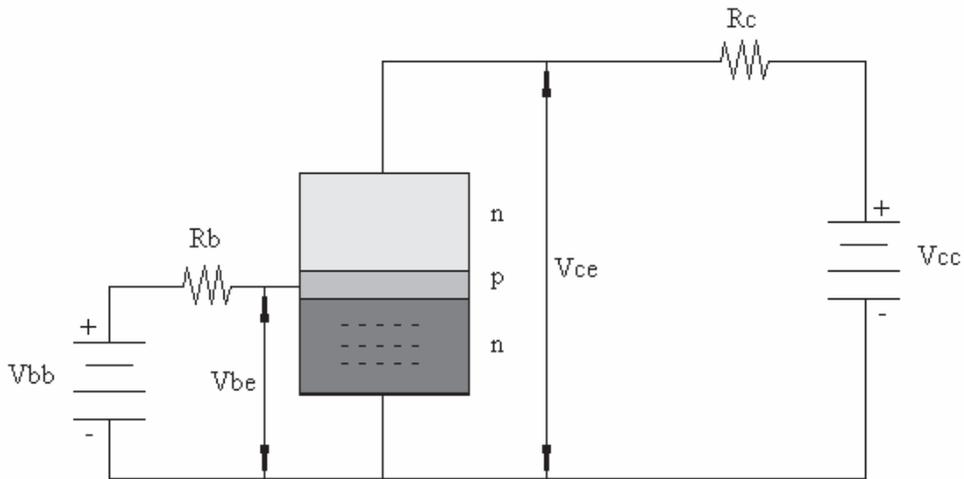


Figura C.5: Transistor em um circuito sob ação de uma tensão externa.

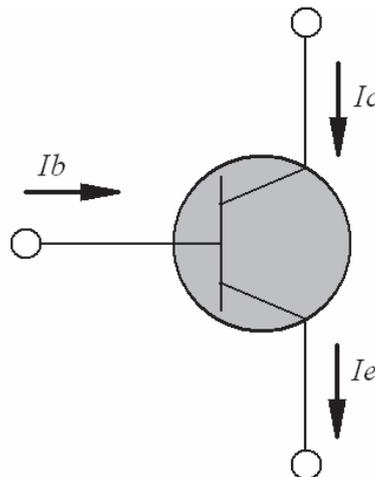


Figura C.6: Representação esquemática de um transistor, com as correntes em suas diferentes regiões.

Utilizando a lei de Kirchhoff obtemos a seguinte relação para as correntes do transistor:

$$I_e = I_c + I_b$$

Portanto a corrente no emissor é maior, o que permite que o transistor possa ser usado como um amplificador de sinal.

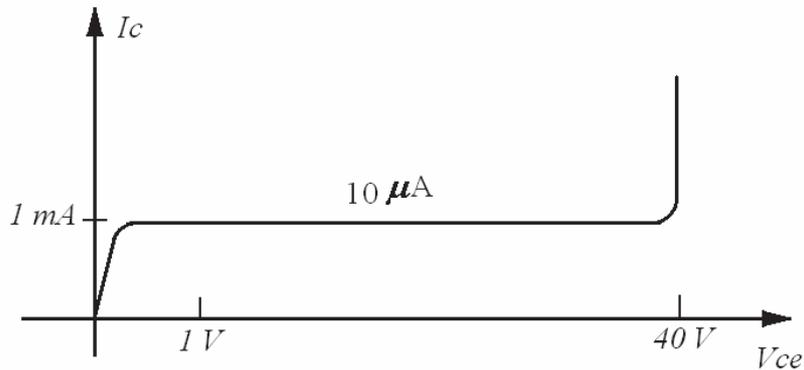


Figura C.7: Curva característica da corrente no coletor de um transistor, onde a corrente na base é igual a $10\mu A$.

Regiões de operação:

O transistor possui três regiões distintas: Região ativa, região de ruptura e região de saturação.

A região ativa pode ser identificada no gráfico como a parte horizontal, a região de ruptura inicia-se em torno de 40 V no gráfico e o transistor não opera nesta região. Nos valores de potencial entre 0 e 1V ocorre a chamada região de saturação. Os transistores podem funcionar nas regiões de saturação e ativa sem problemas de funcionamento [1,2].

MOSFET

Os transistores conhecidos como MOSFETs (Metal Oxide Semiconductor Field Effect) apesar do nome são fabricados com materiais semicondutores, tais como: Silício e Germânio. Um MOSFET possui um canal de material semicondutor, que pode ser do tipo N ou do tipo P, portanto, os MOSFETs podem ser chamados de nMOSFETs ou pMOSFETs.

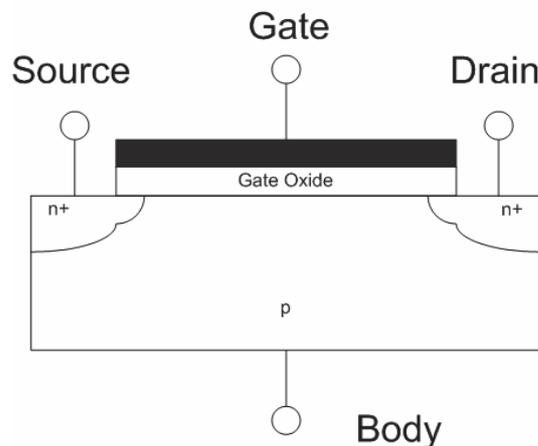


Figura C.8: Corte transversal de um MOSFET[3].

Regiões de operação do MOSFET

Podem atuar em três regiões diferentes: Região de corte, Região de Triodo e Região de saturação. Cada uma dessas regiões de atuação se diferenciam através dos potenciais que atuam nos potenciais V_{gs} , V_{th} e V_{ds} que significam tensão entre comporta(gate) e fonte(source), tensão de threshold e tensão entre dreno e fonte.

Na região de corte $V_{gs} < V_{th}$, nesta situação o transistor não conduz. Região de triodo: Acontece quando $V_{gs} > V_{th}$ e $V_{ds} < V_{gs}$. Nesta situação forma-se um canal que permite o fluxo de elétrons entre o dreno e a fonte. O comportamento do MOSFET é de um resistor. A região de saturação é obtida quando $V_{gs} > V_{th}$ e $V_{ds} > V_{gs} - V_{th}$. Ocorre uma corrente entre dreno e fonte. A tensão do dreno é controlada somente pela tensão da comporta [3].

Referências:

- [1] A. P. Malvino, ELETRÔNICA, 4ª ed., (1995).
- [2] R. L. Boylestad, L. Nashelsky, DISPOSITIVOS ELETRÔNICOS E TEORIA DE CIRCUITOS, 8ª ed., (2004)
- [3] Retirado do site: <http://pt.wikipedia.org/wiki/MOSFET>.

Apêndice D

Produções científicas

Artigos completos publicados em periódicos

J.G.Amazonas, J. R. Guimaraães, S. C. S. Costa, B. Laks, J. Del Nero, *Theoretical modelling of low band gap organic oligomers*, JOURNAL OF MOLECULAR STRUCTURE, (2005), 87-91, Vol. 759.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

GUIMARÃES, J. R. ; AMAZONAS, J. G. ; COSTA, S. C. S. ; DEL NERO, J . Nano-dispositivos Eletronicos Baseados em Polímeros Organicos Conjugados. In: I Encontro Regional das Sociedades, 2005, Belém-Pa. CD do I Encontro Regional das Sociedades, 2005. v. I. p. 1-6.

GUIMARÃES, J. R. ; AMAZONAS, J. G. ; COSTA, S. C. S. ; DEL NERO, J . Nano-dispositivos Eletronicos Baseados em Polímeros Organicos Conjugados. In: I Encontro Regional das Sociedades, 2005, Belém-Pa. CD do I Encontro Regional das Sociedades, 2005. v. I. p. 1-6.

AMAZONAS, J. G. ; GUIMARÃES, J. R. ; COSTA, S. C. S. ; DEL NERO, J . Estrutura Eletrônica de Nano-polímeros com Baixo Gap-Ótico. In: I Encontro Regional das Sociedades, 2005, Belém. CD do I ERS(Encontro Regional das Sociedades), 2005. v. I. p. 1-5.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

GUIMARÃES, J. R. ; AMAZONAS, J. G. ; DEL NERO, J ; LAKS, B. . Study of new conjugated low band gap polymers. In: XIII Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2005, São Pedro-SP. XIII SBQT(Simpósio Brasileiro de Química Teórica), 2005. v. I. p. 268-268.

Resumos publicados em anais de congressos

GUIMARÃES, J. R. ; AMAZONAS, J. G. ; REIS, M. A. L. ; COSTA, S. C. S. ; DEL NERO, J ; LAKS, B. . Eletronic Structure Calculation of a New Low Band Gap Materials. In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço-MG. CD do XXIX ENFMC(Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada), 2006. v. I. p. P125-P125.

AMAZONAS, J. G. ; GUIMARÃES, J. R. ; REIS, M. A. L. ; COSTA, S. C. S. ; DEL NERO, J . Nanodevices based in bdt. In: XXIX Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, 2006, São Lourenço. CD do XXIX ENFMC(Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada), 2006. v. I. p. P127-P127.

Softwares sem registro de patente (processo de registro em andamento)

GUIMARÃES, J. R. ; AMAZONAS, J. G. ; LAKS, B. ; DEL NERO, J. B3J. 2006.

AMAZONAS, J. G. ; GUIMARÃES, J. R. ; LAKS, B. ; DEL NERO, J. CPAKE. 2006.