

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

SHEILA CRISTINA DOS SANTOS COSTA

NANOFABRICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM DE DISPOSITIVOS
OPTOELETRÔNICOS NANOESTRUTURADOS DE CORANTES ORGÂNICOS.

Tese submetida à Banca Examinadora
do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia Elétrica da UFPA para a
obtenção do Grau de Doutor em
Engenharia Elétrica

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

SHEILA CRISTINA DOS SANTOS COSTA

NANOFABRICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM DE DISPOSITIVOS
OPTOELETRÔNICOS NANOESTRUTURADOS DE CORANTES ORGÂNICOS.

DM ____/____

UFPA / ITEC / PPGEE
Campus Universitário do Guamá
Belém-Pará-Brasil
2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

NANOFABRICAÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E MODELAGEM DE DISPOSITIVOS
OPTOELETRÔNICOS NANOESTRUTURADOS DE CORANTES ORGÂNICOS.

AUTOR: SHEILA CRISTINA DOS SANTOS COSTA

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA À AVALIAÇÃO DA BANCA EXAMINADORA
APROVADA PELO COLEGIADO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA ELÉTRICA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ E JÚRGADA
ADEQUADA PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE OU DOUTOR EM ENGENHARIA
ELÉTRICA NA ÁREA DE TELECOMUNICAÇÕES

APROVADA EM 28 / 07 /2008

BANCA EXAMINADORA:

Dra. MARIANE CRISTINA SCHNITZLER (MEMBRO – CDTN)

Profa. Dra. ÂNGELA KLAUTAL (MEMBRO – UFPA)

Prof. Dr. VICTOR DMITIEV (MEMBRO – UFPA)

Prof. Dr. RUBEM (MEMBRO-UFPA)

Prof. Dr. LEÔNIDAS (MEMBRO-UFPA)

Prof. Dr. JORDAN DEL NERO (ORIENTADOR – UFPA)

Prof. Dr. EVALDO GONÇALVES PELAES
(COORDENADOR DO PPGE/ITEC/UFPA)

UFPA / ITEC / PPGEE

“Eu ofendi Deus e a humanidade, porque minha obra não alcançou a qualidade que deveria”.

Leonardo da Vinci

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho

Aqueles que calam por sabedoria, aos heróis em versos e poesias,

As palavras verdadeiras, ao homem que vale à vida,

Ao respeito,

Aos que fazem da tristeza e decepção o cálice de ímpeto,

Como aos reis à digna majestade.

Aos meus pais queridos, Alberto e Lourdes

Aos meus amores Yara e Giullia

AGRADECIMENTOS

A Deus por todos os dias de minha vida.

Aos meus amores, Alberto, Lourdes, Yara Miyuki e Giullia Yumi, pela compreensão, apoio e presença em todos os momentos de minha vida.

Ao Prof. André Galembeck, pela colaboração, discussões e atenção prestada no decorrer deste trabalho.

Ao amigo Marcos Allan, por suas contribuições.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento e finalização de mais uma etapa.

Ao Prof. Jordan Del Nero

Aos funcionários do PPGEE, pelas atenções sempre prestadas.

Ao programa de pós-graduação em Engenharia Elétrica.

À Universidade do Federal do Pará.

A CAPES pelo suporte financeiro.

SUMÁRIO

	PÁG.
Lista de Ilustrações	i
Lista de Tabelas	viii
Resumo	ix
Abstract	xii
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Motivação.....	1
1.2 Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos.....	3
1.3 Dispositivos Convencionais.....	4
1.3.1 Diodos Emissores de Luz.....	4
1.3.2 Fotodiodos.....	6
1.4 Compostos Orgânicos	7
Referências.....	11
Capítulo 2 – Nanofabricação e Caracterização	13
2.1 Técnicas de Nanofabricação.....	13
2.1.1 Técnica CVD.....	13
2.1.2 Técnica Sol-Gel.....	14
2.1.3 Técnica Spin-Coating.....	19
2.2 Técnicas de Caracterização.....	19
2.2.1 Espectroscopia de Absorção.....	19
2.2.1.1 Espectro de Absorção.....	22
2.2.1.2 Espectro de Emissão.....	24
2.2.1.3 Espectro Dinâmico.....	25
2.2.2 Eficiência Quântica Externa (IPCE%).....	26
2.2.3 Tensão de Circuito Aberto (V_{ocB}) e Corrente de Curto Circuito (I_{scB})	27
2.2.4 Fator de Preenchimento (FF) e Eficiência de Conversão de Potência (η)	29
2.2.5 Densidade de Corrente Elétrica \times Tensão ($J \times V$)	30
2.2.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)	31
Referências.....	39
Capítulo 3 – Metodologia Teórica	41
3.1 Métodos Teóricos.....	41
3.1.1 Aproximação Hartree-Fock.....	42
3.2 Métodos Semiempíricos: PM3, ZINDO/S-CI, HS, HE.....	45
3.3 Métodos <i>Ab Initio</i> : HF e DFT.....	52
3.4 Configuração de Interação (CI)	55
3.5 Conjunto de Bases Poliatômicas.....	58
3.5.1 Conjunto de Base Mínima.....	60
3.5.2 Conjunto de Base Double Zeta e Split-Valence.....	61
3.5.3 Conjunto de Base Polarizada.....	62

3.6 Método CHELPG.....	63
3.7 Método OPLS.....	66
3.8 Método Monte Carlo.....	67
3.8.1 Descrição da Simulação MC.....	67
3.8.2 Ensemble NVT e Ensemble NPT.....	75
3.8.3 Amostragem de Metropolis.....	81
3.8.4 Cadeia de Markov.....	82
3.9 Momento de Dipolo.....	86
3.10 Densidade de Estados (DOS)	87
Referências.....	92
Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....	95
4.1 Resultados Teóricos: Simulação MQ/MC.....	95
4.1.1 Vermelho de Metila	96
4.1.2 POPOP.....	112
4.2 Resultados experimentais: Gel/APP.....	129
4.2.1 Apresentação Gel/APP.....	129
4.2.2 Gel APP/Vermelho de Metila.....	130
4.2.3 Gel APP/POPOP.....	132
4.3 Resultados Teóricos: Campo Elétrico Externo.....	136
4.3.1 Vermelho de Metila.....	136
4.3.2 POPOP.....	142
4.4 Resultados experimentais: Camada Ativa.....	149
4.4.1 Vermelho de Metila.....	149
4.4.2 POPOP.....	152
4.5 Resultados Adicionais CDM e BDT.....	155
4.5.1 Resultados teóricos CDM e BDT.....	155
Referências.....	161
Conclusões e Perspectivas.....	163
Apêndice A.....	166
Anexo I.....	167
Anexo II.....	168

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

	PÁG
Figura 1 – Língua eletrônica. Formada por um conjunto de eletrodos de ouro, cobertos com filmes de diferentes polímeros condutores, distingui substâncias com baixíssima diferença da concentração de um componente. [www.cnpdia.embrapa.br/menuleft_desenv_produtos_lingua.html].	3
Figura 2 – junção p-n de um dispositivo convencional.	5
Figura 3 – Representação estrutural de Vermelho de Metila (esquerda) e geometrias otimizadas por HF/6-31G*, na seqüência as formas estudadas (a) isoeletrônica, (b) zwitteriônica, e (c) básica.	7
Figura 4 – Representação estrutural de POPOP (esquerda 1-2) e geometrias otimizadas HF/6-31++G* (direita). POPOP [C1(a) e C1(N ⁺) (b)], POPOP C2 (b) e C2 (N ⁺) (d)] onde (b) e (d) são formas protonadas derivadas.	8
Figura 5 – Representação esquemática de um dispositivo nanoestruturado construído sob estrutura blendas (sanduíche), depositados sob técnica de CVD e <i>spin coating</i> [Dissertação de mestrado C. D. Canestraro, pós-graduação em física UFPR].	13
Figura 6 – Rearranjo conformacional de Tetrametil-orto-silicato [Si (OCH ₃) ₄] ou (TMOS) interagente com o meio líquido o processo consiste na hidrólise que origina o silanol.	14
Figura 7 – O composto silanol em fase de policondensação é a precursora da dispersão coloidal, o silanol favorece a formação de uma rede polimérica tridimensional.	14
Figura 8 – O composto precursor do colóide tem uma forma conformacional que gera uma rede, onde podemos observar nesta figura uma das faces da rede que corresponde a uma estrutura plana, que caracteriza o arranjo morfológico do colóide.	15
Figura 9 – Amostras de <i>Sol-Gel</i> . (a) gel de sílica [http://fb6www.upb.de/ag/ag-schweizer/research.html], (b) gel de polifosfato de alumínio [Laboratório de Compostos Híbridos, Interfaces e Colóides – UFPE, Laboratório DINE – UFPR], ambos apresentam características similares principalmente transparência, fator que contribui para estudos de ONL.	15
Figura 10 – Polifosfato de Alumínio APP/VM. Auto-sustentável transparente observa-se presença de incorporação do composto orgânico [by S.C.S. Costa].	16
Figura 11 (a) – Imagens de MEV de uma matriz sólida (colóide) de sílica por técnica de sol-gel, micrografia da superfície do colóide onde uma região de 1µm é restringida para nova análise. Sitio [http://www.sol-gel.com/products.html].	17
Figura 11(b-c) – Imagens de MEV de uma matriz sólida (colóide) de sílica por técnica de sol-gel, (b) resolução das áreas indicadas referente aos poros de dimensões nanométricas, (c) imagem da “cavidade porosa”, constatando a presença de poros na formação do material colóide. Sitio [http://www.sol-gel.com/products.html].	18
Figura 12 – Representação esquemática da energia relativa dos orbitais moleculares e possíveis transições entre os estados de energia.	20

Figura 13 – Relação entre os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência de nanoestruturas.	22
Figura 14 – Espectrofotômetro UV-vísivel (a) modelo Perkin Elmer Lambda 6 [central analítica DQF/UFPE], (b) amostra de filme APP/VM suportada no caminho óptico do aparelho, para caracterização do espectro de absorção UV-Visível. [by S.C.S. Costa].	23
Figura 15 – Ilustração esquemática do funcionamento de um espectrofotômetro UV-Visível. Luz monocromática incide sobre cubetas inseridas no caminho óptico de leitura do monocromador aparato demonstrado na Figura15.	24
Figura 16 – Ilustração do aparato para medir espectro dinâmico. Sob a amostra a luz incide uniformemente e perpendicularmente, que está ligado a um amperímetro para detectar a fotocorrente gerada pela incidência de luz.	26
Figura 17 – Diagrama esquemático de um nanodispositivo fotovoltaico ITO/polímero/Al, com alinhamento de Fermi (a) onde $V_{apl} = 0$, sob iluminação em (b) a tensão do circuito aberto é aproximadamente igual ao valor do potencial de <i>built-in</i> em temperatura ambiente. Onde n.v. são os níveis de vácuo. ITO é uma variação com dopagem de índio do Oxido de Estânio, geralmente utilizado como eletrodo em dispositivos nanoestruturados [04].	27
Figura 18 – Ilustração do diagrama de bandas para um dispositivo onde os eletrodos são neste exemplo o ITO e Al e a camada ativa é composta por um polímero semiconductor. (a) representa os materiais antes do contato, (b) temos a tensão reversa aplicada, diodo retificador, (c) a tensão é diretamente aplicada igual ao potencial de <i>built-in</i> , (d) com o aumento da polarização origina corrente elétrica em tensão direta. Onde Φ_1/Φ_2 são as funções trabalho dos eletrodos, I_p potencial de ionização, χ é a afinidade eletrônica do polímero e ϕ_1/ϕ_2 altura de barreira para projeção de buracos e elétrons.	28
Figura 19 – Representação esquemática do comportamento de banda que mostra a geração da fotocorrente sob iluminação e em tensão reversa aplicada.	29
Figura 20 – Curva característica $J \times V$ de um nanodispositivo fotovoltaico orgânico, sob iluminação a curva é baixada pela corrente de curto circuito e no escuro a curva recebe o nome de <i>retificadora</i>	30
Figura 21 – Esquema do circuito elétrico para medidas $J \times V$. V_a , é a tensão aplicada sob a amostra dessa forma é possível através do circuito verificar o valor da corrente elétrica conhecido o valor de R	31
Figura 22 – Caracterização de MEV. Amostra coloidal, os interstícios escuros da amostra caracterizam os poros com diâmetros de $1\mu m$, descrição superficial da amostra, as regiões mais claras são “paredes” auto-sustentáveis que formam a rede tridimensional, volume do colóide. Sitio [http://fb6www.upb.de/ag/ag-greulich/sic-porous.html].	32
Figura 23 – Esquema ilustrativo do funcionamento de um equipamento AFM operando em modo contato. Sitio [www.shimadzu.com].	33
Figura 24 – Microscopia eletrônica de uma haste de nitreto de silício de $125\mu m$ de comprimento (a), a ponta de prova em (b) tem comprimento de cerca de $10\mu m$ e raio ($R < 10\mu m$). Sitio [www.azonano.com].	34

- Figura 25** – Gráfico representa o potencial (LJ) para $q = 1$, associado aos modos de operação AFM, o decréscimo do potencial tende a zero para distâncias maiores que $R = 2.5$. A curva de energia por R também indica a separação entre a ponteira e a superfície da amostra, de forma que forças atrativas condicionam o modo de operação AC, forças repulsivas estão relacionadas ao modo DC, e o intermédio dos modos está relacionado ao modo *tapping mode*. 37
- Figura 26** – Fluxograma representativo do processo descrito pelo algoritmo de Metropolis que caracteriza os passos MC necessários para descrever as propriedades macroscópicas de sistemas interagentes através do método estocástico MC. 68
- Figura 27** – Gráfico da evolução da energia por átomo durante a simulação em líquido no ensemble NVT, $\rho = 0.9966 \text{ g/cm}^3$ e $T = 298\text{K}$. Onde estão estabelecidos os dois estágios da simulação, a termalização e equilíbrio. 69
- Figura 28** – Esquema ilustrativo da função de distribuição radial que corresponde ao número de moléculas solventes distribuídas radialmente em torno da molécula de soluto central, a integração dos picos de coordenação ($G(r)$) determina o número de moléculas que compõem a camada de solvatação. 74
- Figura 29** – O gráfico do histograma de volumes ilustra o comportamento da simulação de argônio líquido no ensemble NPT, realizada próximo a transição de fase sólido \leftrightarrow líquido, sob $P = 1.33 \text{ atm}$ e $T = 70\text{K}$. A linha de convolução em (a) é referente ao estado sólido onde a média de $\langle V \rangle = 5262 \text{ \AA}^3$ $\langle V \rangle = 5.262 \text{ \AA}^3$. Em (b) podemos observar que a linha de convolução apresenta dois picos referentes aos dois estados sólido $\langle V \rangle = 5270 \text{ \AA}^3$ e líquido $\langle V \rangle = 5596 \text{ \AA}^3$ [42]. 80
- Figura 30** – Diagrama ilustrativo do algoritmo de Metropolis que indica a região de aceitação da técnica em função de kT [42]. 84
- Figura 31** – Gráfico da função de Auto-Correlação, sistema em caixa cúbica, TPM adicionado a 1000 moléculas de água. Simulação com 17.8 % de configurações descorrelacionadas com intervalo de 760 com ajuste de 2ª ordem que melhor representa esta função. 86
- Figura 32** – Redução n-D da Densidade de Estados de um semiconductor. Bulk (3D azul), poço quântico (2D vermelho), forma linear fio quântico (1D verde) e ponto quântico (Q0D preto). 91
- Figura 33** – Função de Auto-Correlação de Energia $C(i)$ por intervalos de configurações (i). VM forma básica com intervalos de 483 configurações, 20 % descorrelacionadas. 100
- Figura 34** – Função de Auto-Correlação de Energia $C(i)$ por intervalos de configurações (i). VM forma isoeletrônica com intervalos de 475 configurações, 20 % descorrelacionadas. 101
- Figura 35** – Função de Auto-Correlação de Energia $C(i)$ por intervalos de configurações (i). VM forma zwitteriônica com intervalos de 492 configurações, 20 % descorrelacionadas. 101
- Figura 36** – Função de Distribuição Radial (RDF) selecionada por (MDDF) das estruturas de Vermelho de Metila. VM básico (linha sólida), micro-camada $VM_{\text{básico}} + 6 \text{ H}_2\text{O}$ e primeira camada $VM_{\text{básico}} + 77 \text{ H}_2\text{O}$. VM isoeletrônico (linha pontilhada), micro-camada $VM_{\text{isoele.}} + 3 \text{ H}_2\text{O}$ primeira-camada $VM_{\text{isoele.}} + 77 \text{ H}_2\text{O}$. (linha tracejada) VM Zwitteriônico + 73 H_2O na primeira camada. 103

Figura 37 – Primeira camada de solvatação de uma configuração de VM básico adicionado em 6 [77] moléculas de água que definem a micro (a) [primeira (b)] camadas de solvatação.	104
Figura 38 – Primeira camada de solvatação de uma configuração de VM isoeletrônico adicionado em 3 [77] moléculas de água que definem a micro (a) [primeira (b)] camadas de solvatação.	104
Figura 39 – Primeira camada de solvatação de uma configuração de VM zwitteriônico adicionado em 73 moléculas de água que define a primeira camada de solvatação.	105
Figura 40 – Média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de Vermelho de Metila. Convergência obtida a partir de aproximadamente 130 configurações descorrelacionadas de VM básico, com absorção média de 434.33 nm (micro-camada) e 436.34 nm (primeira camada).	106
Figura 41 – Média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de Vermelho de Metila. Convergência obtida a partir de aproximadamente 95 (micro-camada) e 114 configurações descorrelacionadas de VM isoeletrônico, com absorção média de 485.80 nm (micro-camada) e 480.66 nm (primeira camada).	107
Figura 42 – Média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de Vermelho de Metila. Convergência obtida a partir de aproximadamente 153 configurações descorrelacionadas de VM zwitteriônico, com absorção média de 502.13 nm para primeira camada de solvatação.	108
Figura 43 – Uma configuração de VM isoeletrônico gerada por simulação MC. A média das distâncias entre as moléculas de água é de aproximadamente 1.9 Å do oxigênio aceitador e do hidrogênio doador.	109
Figura 44 – Superposição de todas as configurações de VM isoeletrônico + H ₂ O obtidas pela simulação MC.	110
Figura 45 – Densidade de estados eletrônica local π (u.a.), VM ácido. Presença de 18 estados discretos de energia, com pico de degenerescência entre -14 e -13 onde cada nível relaciona-se com um átomo do sistema.	111
Figura 46 – Densidade de estados eletrônica local π (u.a.) VM básico. Presença de 18 estados discretos de energia, com pico de degenerescência entre -14 e -13 onde cada nível relaciona-se com um átomo do sistema.	111
Figura 47 – Função de Auto-Correlação de Energia C(i) por intervalos de configurações (i). POPOP C1 com intervalos de 455 configurações, 17 % descorrelacionadas.	117
Figura 48 – Função de Auto-Correlação de Energia C(i) por intervalo de configurações (i). POPOP C1 (N ⁺) com intervalos de 469 configurações, 17 % descorrelacionadas.	118
Figura 49 – Função de Auto-Correlação de Energia C(i) por intervalo de configurações (i). POPOP C2 com intervalos de 471 configurações, 17 % descorrelacionadas.	118
Figura 50 – Função de Auto-Correlação de Energia C(i) por intervalo de configurações (i). POPOP C2 (N ⁺) com intervalos de 487 configurações, 17 % descorrelacionadas.	119
Figura 51 – Função de Distribuição Radial (RDF) selecionada por (MDDF) das estruturas de POPOP. (a) POPOP C1+ 81 H ₂ O e C1 (N ⁺) + 80 H ₂ O (colorida). (b) POPOP C2 + 80 H ₂ O e C2 (N ⁺) + 81 H ₂ O (colorida).	120

Figura 52 – Uma configuração descorrelaciona com primeira camada de solvatação. (a) configuração de POPOP C1+ 81 H ₂ O. (b) configuração de POPOP C1(N ⁺) + 80 H ₂ O.	121
Figura 53 – Uma configuração descorrelaciona com primeira camada de solvatação. (a) configuração de POPOP C2 + 80 H ₂ O. (b) configuração de POPOP C2 (N ⁺) + 81 H ₂ O.	122
Figura 54 – Estrutura de POPOP C2(N ⁺). As moléculas de água mais próxima da estrutura central estão localizadas a 2.5 Å do átomo de nitrogênio (N) do anel <i>oxazole</i>	123
Figura 55 – Superposição de 200 configurações geradas por MC. De acordo com a distribuição radial MDDF o número de coordenação apresenta uma molécula de água distribuídas em torno dos átomos de nitrogênio (N) dos anéis <i>oxazole</i> da estrutura de POPOP C2(N ⁺).	124
Figura 56 – Média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. Convergência obtida a partir de 161 configurações descorrelacionadas de POPOP C1, com média de transição eletrônica de 361.25 nm correspondente à primeira camada de solvatação.	125
Figura 57 – Média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. Convergência obtida a partir de 140 configurações descorrelacionadas de POPOP C2, com média de transição eletrônica de 485.0 nm correspondente à primeira camada de solvatação.	126
Figuras 58 – Média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. Convergência obtida a partir de 124 configurações descorrelacionadas de POPOP C2, com média de transição eletrônica de 355.39 nm correspondente à primeira camada de solvatação.	127
Figura 59 - Média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. Convergência obtida a partir de 195 configurações descorrelacionadas de POPOP C2(N ⁺), com média de transição eletrônica de 472.0 nm correspondente à primeira camada de solvatação.	128
Figura 60 – Espectro de absorção de gel APP. (a) amostra do gel transparente obtido após 24 horas mantido em 48% de umidade. (b) gel disposto sob filme polimérico, prensado a espessura aproximadamente 3 mm.	129
Figura 61 – Imagens do Gel APP/VM. Processo Sol-Gel de incorporação de compostos orgânicos.	130
Figura 62 – Gel APP/VM sob atmosfera ácida e básica. (a) Filme de Gel APP/VM exposto à atmosfera de NH ₃ (b) ocorrendo mudança na coloração do gel transparente vermelho para amarelo.	130
Figura 63 – Espectros de absorção experimental UV-Visível de VM/APP em atmosferas ácido [base] HCl [NH ₃]. (I) Gel APP/VM forma básica, (II) e (III) Gel APP/VM formas ácidas.	131
Figura 64 – Gel APP/POPOP. (a) Sistema híbrido APP/POPOP (esq.) 1ª etapa, (centro) e (dir.) APP/POPOP com variação de pH, 2ª etapa. (b) gel APP/POPOP segundo indicados em (a) sob lâmpada de UV.	132
Figura 65 – Espectros de absorção experimental UV-Visível de solução metanólica de POPOP. A banda (1) corresponde à solução de POPOP em meio aquoso puro, as bandas (2) e (3) correspondem as soluções de POPOP aquoso com pH variado.	133

Figura 66 – Espectro de absorção experimental UV-Visível gel APP/POPOP puro. A banda de absorção óptica apresenta três picos centrados em $\lambda = 358$ nm (a), 377 nm (b) e 402 nm.	134
Figura 67 – Espectros de absorção experimental UV-Visível gel APP/POPOP com pH variado. As bandas de absorção ópticas (gel APP/POPOP centrifugado, e gel APP/POPOP sob CNTP) indicadas apresentam picos centrados em (1) $\lambda = 474$ nm (I) e $\lambda = 472$ nm (II), (2) $\lambda = 511$ nm (I) e (II).	136
Figura 68 – Distribuição de carga sobre os átomos das estruturas de Vermelho de Metila. Os átomos N ₇ indicados (linha tracejada) há aumento significativo de carga pela ligação NH ⁺	137
Figura 69 – Orbitais HOMO (esquerda) →LUMO (direita) de VM básico, delocalizado sobre os grupos de caráter doador (–OH) e aceitador (O=) e sobre o anel associado a ligação azo, respectivamente.	138
Figura 70 – Orbitais HOMO (esquerda) →LUMO (direita) de VM isoeletrônico, delocalizado sobre o radical arila ligado ao grupo N(C ₂ H ₆), e sobre a ligação azo, respectivamente.	138
Figura 71 – Orbitais HOMO (esquerda) →LUMO (direita) de VM Zwitteriônico, delocalizado sobre o radical arila ligado ao grupo N(C ₂ H ₆), e sobre a ligação azo, respectivamente.	138
Figura 72 – Inversão dos orbitais nos níveis de energia LUMO e LUMO → +2 gap de 0.85 eV.	139
Figura 73 – Curva de transferência de carga eletrônica (e ⁻) em função da tensão (V) ao longo da estrutura de VM isoeletrônico de 1.35 nm.	140
Figura 74 – Comparativa das curvas teórica (I) e experimental (II), transferência de carga eletrônica (e ⁻) pela tensão (V) e densidade de corrente (J) em função da tensão aplicada (V), obtida a partir de filme fino de VM como camada fotossensível entre eletrodos FTO/PEDOT-P3HT/ e Alumínio (corrente escuro).	141
Figura 75 – Distribuição de carga sobre os átomos das estruturas de POPOP C1 e C2.	142
Figura 76 – Orbitais HOMO (a) →LUMO (b) de POPOP C1, delocalizados sobre os anéis <i>oxazol</i>	143
Figura 76 – Orbitais HOMO (a) →LUMO (b) de POPOP C1, delocalizados sobre os anéis <i>oxazol</i>	143
Figura 77 – Orbitais HOMO (a) →LUMO (b) de POPOP C2, delocalizados sobre os anéis <i>oxazoles</i>	143
Figura 78 – Inversão dos orbitais nos níveis de energia L> (a) → L+ 1> (b) para POPOP C1, gap de 0.59 eV.	144
Figura 79 – Inversão dos orbitais nos níveis de energia L> (a) → L+ 1> (b) para POPOP C2 de gap 0.61 eV.....	144
Figura 80 – Curva de transferência de carga eletrônica em função da tensão (V) ao longo da estrutura de POPOP C2 de 1.92 nm.	145
Figura 81 – Curva de transferência de carga eletrônica em função da tensão (V) ao longo de POPOP C1 de 2.20 nm.	146
Figura 82 – Comparativa das curvas teórica (I) e experimental (II), transferência de carga eletrônica (e ⁻) pela tensão (V) e densidade de corrente (J) em função da tensão aplicada (V), obtida a partir de filme fino de POPOP como camada fotossensível entre eletrodos FTO/PEDOT-P3HT/ e Alumínio (corrente escuro).	147
Figura 83 – Cartum representando as variações na estrutura de POPOP como rotações dos grupos <i>oxazoles-benzene</i> devido interações com o meio.	147

Figura 84 – Representação estrutural de PPO (esquerda) e geometria otimizada por PM3.	148
Figura 85 – Curvas de transferência de carga (e^-) em função da tensão (V), obtidas a partir do efeito de campo elétrico externo + Y das estruturas de POPOP e PPO, a delimitação (linhas vermelhas) de -2.64 V – 2.64 V correspondem à contribuição dos grupos <i>oxazole-benzeno</i> da estrutura C1 no indicativo de transporte eletrônico.	148
Figura 86 – Fotografia dos dispositivos blenda/VM, adsorção em substrato FTO/ polímeros (eletrodo 1 anodo) /VM/Alumínio (eletrodo 2 catodo) [esquerda], esquema da disposição de camadas em secção de corte transversal.	149
Figura 87 – Topografia tridimensional da superfície de Vermelho de Metila obtida por microscopia de força atômica modo <i>tapping</i> de área $3.55 \mu\text{m} \times 3.55 \mu\text{m}$ e espessura de 21.31nm.	150
Figura 88 – Curva $J \times V$ para o dispositivo “monocamada” fotossensível de VM entre eletrodos os FTO/PEDOT-P3HT e Alumínio, medida de corrente no escuro.	151
Figura 89 – Curva $J \times V$ para dispositivo de camada fotossensível de Vermelho de Metila entre eletrodos os FTO/PEDOT-P3HT/Alumínio, (o) curva medida obtida com incidência de luz monocromática (550 nm), (●) medida tomada sob aplicação de tensão (corrente de escuro).	152
Figura 90 – Fotografia dos dispositivos blenda/POPOP, adsorção em substrato FTO/PEDOT/P3HT-Al, a disposição das camadas depositadas sobre o substrato são de acordo com o esquema da Figura 86.	152
Figura 91 – Topografia da superfície de POPOP (esquerda), imagem tridimensional (direita) obtida por microscopia de força atômica modo <i>tapping</i> de área $20.0 \mu\text{m} \times 20.0 \mu\text{m}$ de espessura 128.0 nm.	153
Figura 92 – Curva $J \times V$ para o dispositivo “monocamada” fotossensível de POPOP entre eletrodos os FTO/PEDOT-P3HT e Alumínio, medida de corrente no escuro.	154
Figura 93 – Curva $J \times V$ para dispositivo de camada fotossensível de POPOP entre eletrodos FTO/PEDOT/P3HT e Alumínio, (o) curva medida obtida com incidência de luz monocromática (550 nm), (●) medida tomada sob aplicação de tensão (corrente de escuro).	155
Figura 94 – Dispositivo nanoestruturado tipo blenda construído por técnica <i>spin coating</i> . Onde as camadas adsorvidas de polímeros são responsáveis pela injeção de elétrons e buracos, favorecendo o transporte eletrônico e condução pela camada fotoativa de Vermelho de Metila (VM) entre os eletrodos.	156
Figura 95 – Polímeros conjugados de (a) CDM e (b) BDT	157
Figura 96 – Diagramas pictóricos das conformações para os dímeros de CDM e BDT, (a) conformação antiparalela (<i>ud</i>), (b) conformação paralela (<i>dd</i>).	157
Figura 97 – Diagramas pictóricos das conformações para os trímeros de CDM e BDT, (a) antiparalelo 1 (<i>dud</i>), (b) paralelo (<i>ddd</i>) e (c) antiparalelo 2 (<i>uud</i>).	158
Figura 98 – Espectros de absorção teóricos UV-Visível, estado fundamental para monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentano (5) de CDM.	158
Figura 99 – Espectros de absorção teóricos UV-Visível, estado fundamental para monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentano (5) de BDT.	159

LISTA DE TABELAS

	PÁG.
Tabela 1 – Comparação entre as diferentes características do microscópio de varredura eletrônico (MEV) e microscópio de força atômica (AFM). Tabela modificada do texto original [05].....	33
Tabela 2 – Parâmetros carga (CHELPG)/ HF/6-31G*, σ e ϵ (LJ) descritos pelas OPLS. Parâmetros para estrutura de Vermelho de Metila forma básica.....	97
Tabela 3 – Parâmetros carga (CHELPG)/ HF/6-31G*, σ e ϵ (LJ) descritos pelas OPLS. Parâmetros para estrutura de Vermelho de Metila forma ácida isoeletrônica.....	98
Tabela 4 – Parâmetros carga (CHELPG)/ HF/6-31G*, σ e ϵ (LJ) descritos pelas OPLS. Parâmetros para estrutura de Vermelho de Metila forma ácida zwitteriônica.....	99
Tabela 5 – Estruturas de Vermelho de Metila simuladas em caixa cúbica (volume em solvente) Å, intervalos que definem as camadas (Ini./Max./Fim) Å e número de coordenação (N_s) de moléculas de água que compõem as camadas de solvatação.....	105
Tabela 6 – Média de convergência das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondente às camadas de solvatação via Monte Carlo os resultados para as bandas de absorção estão em unidades (nm).....	108
Tabela 7 – Parâmetros carga (CHELPG)/ HF/6-31++G*. σ e ϵ (LJ) descritos pelas OPLS. Parâmetros para estrutura de POPOP C1.	113
Tabela 8 – Parâmetros carga (CHELPG)/ HF/6-31++G*. σ e ϵ (LJ) descritos pelas OPLS. Parâmetros para estrutura de POPOP C1(N ⁺).	114
Tabela 9 – Parâmetros carga (CHELPG)/ HF/6-31++G*, σ e ϵ (LJ) descritos pelas OPLS. Parâmetros para estrutura de POPOP C2.	115
Tabela 10 – Parâmetros carga (CHELPG)/ HF/6-31++G*, σ e ϵ (LJ) descritos pelas OPLS. Parâmetros para estrutura de POPOP C2 (N ⁺).	116
Tabela 11 – Estruturas de POPOP simuladas em caixa cúbica (volume em solvente), intervalos que definem as camadas (Ini./Max./Fim) e número de coordenação (N_s) de moléculas de água que compõem as camadas de solvatação.....	123
Tabela 12 – Relação da média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ para primeira camada de solvatação e absorvância em unidades (nm) para os sistemas supramoleculares de POPOP.....	128
Tabela 13 – Cálculo teórico das energias de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ para os monômeros, dímeros, trímeros, tetrâmeros e pentâmeros de CDM e BDT e absorção máxima na região UV-Visível, unidade (eV).....	160

RESUMO

Para melhor entendermos o processo de miniaturização e o comportamento de estruturas moleculares sob este efeito, recorreremos aos cálculos baseado em Mecânica Quântica (MQ) com a finalidade de corroborar dados teóricos e experimentais como propriedades de estrutura eletrônica bem como propriedades elétricas. Outro método bastante conhecido e utilizado consiste em simular o efeito soluto-solvente através do método probabilístico Monte Carlo (MC). De posse de ferramentas computacionais voltadas para estas metodologias, desenvolvemos simulações MQ/MC que traduzem o comportamento dos compostos orgânicos Vermelho de Metila (VM) e *1,4-bis (5-phenyl-2-oxazolyl) benzene* (POPOP), quando sofrem mudanças estruturais bem como modificações em suas propriedades ópticas; devido aos processos de miniaturização, variações de ambiente, ações externas, etc.

O composto Vermelho de Metila é conhecido como um corante sensível a variação de pH e encontra-se nas formas básico e ácido (isoeletrônico, zwitteriônico) é classificado como um azocomposto pela presença de uma ligação ($-N=N-$) em sua estrutura. O POPOP é um corante luminescente de intensa fluorescência na região azul do espectro UV-Visível; ressaltamos que para investigarmos os princípios funcionais deste composto propomos estruturas conformacionais derivadas protonadas POPOP [$C1(N^+)$ e $C2(N^+)$]. Inicialmente todas as estruturas dos compostos orgânicos de VM e POPOP foram otimizadas através dos métodos quânticos: semiempíricos PM3 (*Parametric Method 3*) e *ab initio*, HF (*Hartree-Fock*) e DFT (*Density Functional Theory*), obtendo-se os parâmetros geométricos e as conformações de menor energia de cada sistema, para o estudo da estrutura eletrônica. Sequencialmente, duas etapas distintas de simulação foram empregadas para o estudo dos compostos: 1ª) as estruturas de VM e POPOP foram otimizadas através do método PM3 com adicional Campo Elétrico Externo (CEE), obtendo-se os parâmetros geométricos e parâmetros de carga. Utilizamos este método com a finalidade de simular as propriedades de transporte eletrônico nos compostos orgânicos, como a resposta elétrica caracterizada pela curva do transporte de carga (e^-) em função da variação da intensidade de tensão (V) nas estruturas. Mediante a resposta elétrica [$(e^-) \times V$] caracterizamos esta função empregá-los em dispositivos nanoestruturados, como diodos, fotodiodos, células solares, etc. A 2ª etapa consiste em simular os compostos orgânicos através do método Monte Carlo, para investigarmos os seus comportamentos em líquido. Os sistemas distintamente consistem na adição de VM (básico, ácido: isoeletrônico e zwitteriônico) e POPOP [$C1(N^+)$ e $C2(N^+)$] em

1000 moléculas de água para analisar a interação soluto-solvente para desenvolvimento de sistemas interagentes optoeletrônicos como sensores de gás.

Na simulação MC foi realizado 1×10^{10} passos MC para ambos os estágios de termalização e equilíbrio, no *ensemble* NVT. Gerando um conjunto de 10^5 configurações, a partir destas selecionamos um conjunto reduzido de 10^3 configurações descorrelacionadas das quais obtemos a média de convergência das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. A média de convergência das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ para VM: básico $434.33 \text{ nm} \pm 1.0$ [$436.34 \pm 2.0 \text{ nm}$], isoeletrônico $485.80 \text{ nm} \pm 2.0 \text{ nm}$ [$480.66 \text{ nm} \pm 3.0 \text{ nm}$], e zwitteriônico [$502.13 \text{ nm} \pm 3.0 \text{ nm}$]; para POPOP C1 [$361.25 \text{ nm} \pm 2.0 \text{ nm}$], C1(N⁺) [$485.0 \pm 26.0 \text{ nm}$], C2 [$355.39 \text{ nm} \pm 3.0 \text{ nm}$] e C2(N⁺) [$472.0 \pm 24.0 \text{ nm}$]. As médias das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ foram obtidas através do método semiempírico ZINDO/S-CIS (*Zerner Intermediate Neglect of Differential Orbital/ Spectroscopic – Configurations Interaction, Single excitation*) que melhor traduz os parâmetros espectroscópicos de moléculas orgânicas na região do UV-visível.

Experimentalmente desenvolvemos dois tipos distintos de sistemas através das técnicas: Sol-Gel que consiste na incorporação dos compostos em matrizes hospedeiras de APP (*Aluminum Polyphosphate*), e Blendas que consiste na fabricação de dispositivos de volume com monocamada ativa. Os compostos VM e POPOP foram diluídos em solução híbrida (10% etanol + 90% água), alíquotas destas soluções foram incorporadas na síntese do gel APP.

As amostras obtidas pelo processo Sol-Gel foram submetidas à variação pH e caracterizadas por espectroscopia de absorção na região UV-Visível cujas bandas de máxima absorção são de [431 nm, 513 nm, 511 nm] para VM e [358 nm, 511 nm e 472 nm] para POPOP e valores de [355 nm, 361 nm] para POPOP em solução, que corroboram os resultados teóricos a partir das médias das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$.

Os dispositivos de monocamadas de VM e POPOP foram fabricados por filmes finos sobrepostos em substrato vítreo/FTO (1° eletrodo) /PEDOT/P3HT/camada ativa - Alumínio (2° eletrodo) e caracterizados eletricamente por densidade de carga em função da tensão aplicada (J×V), sob corrente de escuro e luz monocromática de 550 nm. Os dispositivos de VM apresentam curva (J×V) característica de um retificador de junção p-n de maior sinal de corrente elétrica sob polarização reversa para corrente de escuro, sendo este sinal intensificado sob luz 550 nm; sob polarização direta o dispositivo apresenta o mesmo comportamento quanto ao sinal de corrente, este é intensificado quando medido sobre luz monocromática (550 nm) em comparação a corrente de escuro, porém sob polarização reversa

e polarização direta o dispositivo apresenta curva característica J×V análogo a fotodetector e diodo túnel convencionais. Para POPOP observa-se intensificação do sinal de corrente elétrica sob polarização direta e reversa quando os dispositivos estão expostos sob luz monocromática em comparação com medidas feitas sob corrente de escuro, de modo que a curva característica (J×V) tem comportamento de similar a fotodiodos convencionais. Os resultados teórico-experimentais das propriedades elétricas (J×V) dos compostos apresentaram comportamentos similares na faixa de voltagem de aproximadamente [- 2.0 V – 2.97 V] para VM e [-2.86 V – 2.86V] para POPOP.

Desenvolvemos um estudo completar com polímeros de baixo bandgap (gap 1 eV) baseados em pontes de monômeros compostos por carbono, formando cadeias poliméricas foram investigados pelos métodos AM1 (*Austin Model 1*), PM3 e DFT [B3LYP/6-31G] e corroborados aos resultados dos oligômeros de CDM (*4-dicyano methylene-4H-cyclopenta [2,1- 3: 4-b'] dithiophene*) e BDT (*1,3-benzodithiole-4H-cyclopenta [2,1-b:3,4-b'] dithiophene*), derivados do di-tiofeno. Os resultados mostram que o crescimento da cadeia polimérica formada pelos monômeros de CDM e BDT provoca a redução do bandgap dos oligômeros, comportamento análogo aos polímeros baseados em (*3-alkylthiophenes*) cuja energia da transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ é de 1.67 eV, a máxima absorção do CDM e BDT são de 1.28 eV e 1.73 eV, respectivamente.

Os métodos teóricos utilizados neste estudo descrevem satisfatoriamente este comportamento, cuja máxima absorção é de aproximadamente 1.28 eV para CDM e 1.74 eV para BDT estes resultados foram obtidos a partir das cadeias poliméricas formadas por 5 unidades monoméricas, demonstrando que as conformações geométricas das cadeias poliméricas simuladas são equiprováveis, comprovando a confiabilidade dos métodos utilizados em nossa investigação. Em linhas gerais os resultados apresentados demonstram que os compostos orgânicos investigados são bons candidatos para emprego em dispositivos orgânicos nanoestruturados aplicados na eletrônica molecular e tecnologia de novos materiais.

Palavras-Chaves: *Compostos orgânicos, Monte Carlo, Métodos Quânticos, Dispositivos Nanoestruturados, Sol-Gel.*

ABSTRACT

To better understand the process of miniaturization and the behavior of molecular structures under this effect we appeal to the calculations based in Quantum Mechanics (QM) with the purpose to corroborate theoretical and experimental data as electronic structure as well as electric properties. Another method sufficiently known consists simulate solute-solvent effect through the probabilistic Monte Carlo (MC) method. Of ownership of these computational tools we develop simulations QM/MC that translate the behavior of organic composites Methyl Red (MR) and 1,4-bis (5-phenyl-2-oxazolyl) benzene (POPOP), when suffer structural changes, modification in the optic answers, etc., due miniaturization processes, environment variations, external actions.

The Methyl Red composite is known as a sensible dye of pH variation and meets in the basic and acid (isoeletrônico, zwitteriônico) forms is classified as azo-composite for the presence of ($-N=N-$) bonding in its structure. The POPOP is a luminescent dye of intense fluorescence in the blue region of the UV-Visible spectrum; we stand out that to investigate the functional and manning principles of this structure we consider two conformational structures protonated derivatives of POPOP: C1 (N^+) and C2 (N^+). Initially all organic composites structures of MR and POPOP had been optimized through of the quantum methods: semiempirical PM3 (Parametric Method 3) and *ab initio* HF (Hartree-Fock) and DFT (Density Functional Theory), getting the geometric parameters and the conformations of lowest energy of each system, for the study of the electronic structure. Sequentially, two distinct stages of simulation had been used for the study of composites: 1st) The MR and POPOP structures had been optimized through the method PM3 + External Electric Field (the EEC), getting the geometric parameters and charge parameters. We use this method with the purpose to simulate the electronic transport properties of organic composites as the electric reply characterized by the charge transport (e) curve in function of the variation of the tension (V) in the structures. By means of the electric reply [$(e) \times V$] we characterize this function to use them in nanostructured devices, as photodiodes, photodetector, solar cells, etc. The 2nd stage consists of simulate organic composites through the Monte Carlo method, to investigate its behaviors in liquid. The systems distinct consist of the addition of VM (basic, acid: isoelectronic and zwitterionic) and POPOP [C1 (N^+) and C2 (N^+)] in 1000 water molecules to analyze the solute-solvent interactions for development of interchange systems optoelectronic systems as sensory.

In MC simulation had been carried 1×10^{10} steps MC for both thermalization and equilibrium stages in NVT *ensemble*. Generate a set of 10^5 configurations, from these we select a set reduced of 10^3 decorrelantion configurations of which we obtain the convergence average of the electronic transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. The convergence average of the electronic transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ for MR: basic s of $434.33 \pm 1,0$ [$436,34 \pm 2,0$ nm], isoelectronic $485,80 \text{ nm} \pm 2,0$ [$480,66 \text{ nm} \pm 3,0$ nm], and zwitterionic [$502.13 \text{ nm} \pm 3.0$ nm]; for POPOP C1 [$361,25 \text{ nm} \pm 2,0$ nm], C1(N⁺) [485.0 ± 26.0 nm], C2 [$355,39 \text{ nm} \pm 3,0$ nm] and C2(N⁺) [472.0 ± 24.0 nm]. The averages of the electronic transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ had been obtained through semiempirical ZINDO/S-CIS (Zerner Intermediate Neglect of Orbital Diffential Spectroscopic - Configurations Interaction, Single excitation) method that better translates the spectroscopic parameters of the organic molecules in the UV-visible region. Experimentally we develop two distinct types of systems through of the techniques: Sol-Gel that consists in the incorporation of composites in host matrix of APP (*Aluminum Polyphosphate*), and Blendes that consist in the manufacture of volume devices within active monolayer. The MR and POPOP composites had been diluted in hybrid solution (10% etanol + 90% water), aliquots of these solutions had been incorporated in the synthesis of APP/Gel.

The samples obtain for the Sol-Gel process had been submitted to the variation pH and characterized by spectroscopy of absorption in the UV-Visible region, whose bands of maximum absorption are of [431 nm, 513 nm, 511 nm] for MR and [358 nm, 511 nm and 472 nm] for POPOP and values of [355 nm, 361 nm] for POPOP in solution, that corroborate the theoretical results from the averages of the electronic transitions $\pi \rightarrow \pi^*$. The monolayer devices of MR and POPOP had been manufactured by overlapped of thin films in vitreous substrate/FTO (1st electrode)/PEDOT/P3HT/ active monolayer -Aluminum (2nd electrode) and characterized electrically for charge density (J) in function of applied voltage (V), under dark current and under 550 nm monochromatic light. The MR devices present curve ($J \times V$) characteristic of a rectifier junction p-n of higher electric current signal under reverse polarization for dark current, being this signal intensified under light 550 nm; under forward bias the device presents the same behavior how much to the current signal, this is intensified when measured on monochromatic light (550 nm) in comparison with dark current, however under reverse polarization and forward bias the device presents curve characteristic ($J \times V$) analogous of the conventional photodetector and diode tunnel.

For POPOP intensification of the electric chain signal is observed under forward bias and reverses when the devices are under monochromatic light in comparison with measures made

under dark current, in way that the characteristic curve ($J \times V$) has similar behavior of the conventional photodiodes. The theoretical-experimental results of the electric ($J \times V$) properties of composites had presented similar behaviors in the voltage range [- 2.0 V – 2.97 V] for MR and [- 2.86 V - 2.86V] for POPOP.

We development a complete study with polymers of low *bandgap* (gap 1 eV) based in monomers bridges composition for carbon forming polymeric chains had been investigated by the methods AM1 (*Austin Model 1*), PM3 and DFT [B3LYP/6-31G] to corroborated the results of the oligomers of CDM (*4-dicyano methyllene-4H-cyclopente [2.1 - 3: 4-b'] dithiophene*) and BDT (*1,3-benzodithiole-4H-cyclopenta [2,1-b: 3,4-b'] dithiophene*), derived from the ditiophene. The results show that the growth of the polymeric chain formed by monomers of CDM and BDT provokes the reduction *bandgap* of the oligomers, analogous behavior to the polymers based on (3-alkylthiophenes) whose electronic transition $\pi \rightarrow \pi^*$ energy is of 1.67 eV, the maximum absorption of the CDM and BDT are of 1.28 eV and 1,73 eV, respectively

The theoretical methods used in this study to describe satisfactorily this behavior, whose maximum absorption is of approximately 1,28 eV for CDM and 1,74 eV for BDT, these results had been obtain from the polymeric chains formed by 5 monomers units, demonstrating that the geometric conformations of the polymeric chains simulated are equiprobability, proving the trustworthiness of the methods used in our investigation. In general lines, the results presents to demonstrate that the organic composites investigated are good candidates for employ in nanostructured organic devices applied in the molecular electronics and new technology of materials.

Keywords: *Organic composites, Monte Carlo, Quantum Methods, Nanostructured Devices, Sol-Gel.*

Capítulo 1 – Introdução

1.1 Motivação

Os recentes avanços da eletrônica molecular estão impulsionando as pesquisas teóricas e experimentais para o desenvolvimento de novos materiais com propriedades únicas com o objetivo de satisfazer as exigências tecnológicas do mercado industrial. Dentre estes materiais destacam-se os compostos orgânicos que emergem como importantes grupos funcionais com aplicações nos meios ópticos, Optoeletrônica, Dispositivos Fotônicos e óptica Não-Linear (ONL) [01].

A Nanotecnologia Molecular que data a partir de 1986 a partir de relatos feitos pelo engenheiro norte-americano E. Drexler em seu livro “Máquinas da Criação” (*Engines of Creation*) propôs a arquitetura de um montador universal capaz de manipular unidades atômicas para gerar qualquer tipo de sistema ou dispositivo nanoestruturado [02]. Esta redução de escalas se reflete diretamente no comportamento dos materiais, que apresentam surpreendentes efeitos quânticos característicos a redução das dimensões atômicas e moleculares, que estão compreendidas no domínio entre 0,1 nm e 100 nm a escalas próximas ao comprimento da luz visível [$380 - 400 \text{ nm} < \lambda < 700 - 800 \text{ nm}$] [03]. Os dispositivos sofisticados empregados na indústria eletrônica e de telecomunicações são predominantemente inorgânicos, construídos por silício e outros semicondutores, no entanto, a partir de 1960 as pesquisas já mostravam promissoras e favoráveis à construção de dispositivos optoeletrônicos utilizando compostos orgânicos fotossensíveis, como polímeros sintéticos ou naturais [04]. Os compostos orgânicos podem apresentar processos ópticos relacionados à absorção e emissão de luz, propriedades semicondutoras, que viabilizam a construção de dispositivos eletrônicos nanoestruturados como, sensores com propriedades controladas a partir de moléculas individuais como proposto por Aviram e Ratner [05]. Portanto o espaço tridimensional (3-D) dos dispositivos usuais transforma-se gradativamente com a evolução funcional dos novos materiais obtidos a partir dos métodos de manipulação e técnicas experimentais de fabricação. Dentre estes, os filmes finos (bidimensionais) de

espessuras nanométricas como blendas, nanotubos e nanofios (unidimensionais) [06], dimensão “zero” (Q0D, *quasi-zero-dimensional*) compreendida pelos *pontos quânticos* (*quantum dots*) que contribuíram significativamente para o avanço das pesquisas na área nano eletrônica, tecnologias e para a compreensão dos fenômenos de natureza quântica desses novos materiais [01].

A nanomanipulação é uma notação relativamente recente, que ganhou consistência a partir da palestra intitulada *There's Plenty of Room at the Bottom*, proferida na *American Physical Society*, em 29 de dezembro de 1959, por R. Feynman, renomado cientista do século XX, laureado com o prêmio Nobel em 1965 [07]. Apesar de avanços significativos no contexto da nanotecnologia fossem notadas a partir de 1981, com o surgimento de instrumentos de visualização e manipulação da matéria com equipamentos capazes de produzir novos materiais a processos controlados, a primeira técnica de manipulação em nanoescala data os chamados Microscópios de Varredura por Sonda (SPM, *Scanning Probe Microscopy*). Esta técnica permite medir a força entre os átomos da sonda (ponta finíssima) e os átomos da superfície da amostra, desses dados são investigados a “topologia” e as propriedades das amostras, como rugosidade, dureza, elasticidade, atrito, condutividade, etc. Entretanto a nanotecnologia assumiu seu papel na história a partir de 1989, quando o pesquisador Don G. Eigler da IBM escreveu a sigla da empresa com 35 átomos de xenônio.

Os SPMs são variações do microscópio eletrônico de tunelamento (STM, *Scanning Tunneling Microscopy*), inventado por G.Binnig e H.Rohrer, Conseqüentemente em 1986 juntamente a *Ernst Ruska*, inventor do microscópio eletrônico, Binnig e Rohrer foram laureados com o prêmio *Nobel* por seus inventos e contribuições a manipulação e caracterização da matéria em escala atômica. Em 2000 as sondas dos microscópios de tunelamento passaram a ser utilizados como canetas na grafia a nível estrutural. Três anos depois a IBM anunciou o *Milliped* complexo com milhares de sondas, projetas para gravar e ler informações em nanoescala [08]. Diante destes conhecimentos prévios discutiremos em nosso estudo sobre algumas técnicas de nanofabricação e caracterização de compostos orgânicos, cujas informações e tratamentos de dados serão de grande relevância como: Deposição de vapor químico (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) [09], Sol-Gel [10], *Spin-Coating* [11], Processo Planar, *Casting* [04]. Espectroscopia de absorção (UV-visível), Eficiência Quântica Externa (IPCE%) (*Incident Photon Converted in Electron Efficiency*), curva J×V (Densidade de Corrente vs. Tensão), Microscopia de Força Atômica (*AFM, Atomic Force Microscopy*). Associado as análises teóricas e experimentais, com a finalidade de obtermos uma descrição do comportamento quântico respectivo à miniaturização dos

dispositivos orgânicos nanoestruturados através de simulações das condições em que são submetidos os compostos orgânicos, como variação de pH, campo elétrico externo, nosso objetivo é corroborar estes os resultados procedentes destas análises com a finalidade de avaliar as propriedades dos compostos orgânicos em estudos (descritos detalhadamente no decorrer do texto) para inseri-los no hall de grupos funcionais com habilidades para desenvolvimento de dispositivos orgânicos optoeletrônicos.

1.2 Dispositivos Optoeletrônicos Orgânicos

A partir dos primeiros experimentos realizados por Shirakawa e colaboradores em 1977 [12] os dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos baseados em compostos orgânicos fotossensíveis π -conjugados vêm despertando muitas atenções. Neste experimento foi demonstrada a condutividade eletrônica do poliacetileno dopado com halogênios. Atualmente os dispositivos orgânicos de maior destaque são os diodos orgânicos emissores de luz (OLED, *Organic Light Emission Diode*) [13] e os transistores de efeito de campo orgânicos (OFET, *Organic Field-Effect Transistor*), dentre outros como diodos retificadores, sensores de gás, fotofios, etc. A exemplo, a Língua Eletrônica desenvolvida pela Embrapa que representou um avanço no controle de qualidade, porque permite com rapidez, precisão, simplicidade e a baixo custo, verificar a qualidade da água, a existência de contaminantes, pesticidas, substâncias húmicas e metais pesados [14]. É um dos mais conhecidos dispositivos sensoriais (Figura 1) que consiste em um conjunto de eletrodos de ouro, cobertos por filmes de diferentes polímeros condutores, o sistema é acionado quando submerso em qualquer meio líquido.

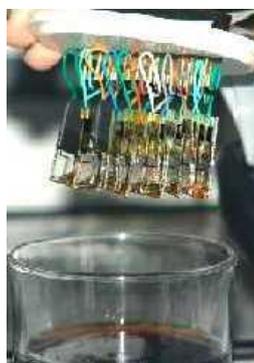


Figura 1 – Língua eletrônica. Formada por um conjunto de eletrodos de ouro, cobertos com filmes de diferentes polímeros condutores, distingue substâncias com baixíssima diferença da concentração de um componente. [www.cnpdia.embrapa.br/menuleft_desenv_produtos_lingua.html].

A interação elétrica entre os diversos tipos de polímeros e o meio permite a obtenção de características específicas da condutividade dos materiais, de modo que sua resposta elétrica é notavelmente complicada pelo fato do arranjo reunir um grande número de sensores. Em consequência disso, estudos experimentais de capacitância e indutância são tratados por técnicas de análises estatísticas. Através das técnicas de automontagem podemos citar os filmes de porfirinas e ftalocianinas, que são utilizados como sensores de gás, por apresentarem alterações na condutividade eletrônica e propriedades espectroscópicas [09].

O uso de polímeros conjugados com sistemas de elétrons π delocalizados em dispositivos optoeletrônicos, conhecidos como polímeros orgânicos emissores de luz OPLED (*Organic Polymeric Light Emission Devices*) tem crescido nos últimos anos, desde os primeiros relatos da verificação de eletroluminescência (EL) em polímeros em 1989 [15,16]. Poli (Parafenileno-Vinileno) PPV (*Poly-Paraphenylene Vinylene*) [17] quando combinado com polímeros condutores, como Polianilina Sulfonada SPAN (*Sulfonic Polyaniline*), Poli-(Ácido-Acrílico) PAA (*Polyacrylic Acid*) e Poliestireno Sulfonado PSS (*Poly (Styrene Sulfonic acid)*) tornam-se diodos emissores de luz, como os fabricados por Onoda e Yoshino [18] exibem efeito de retificação com limiar em torno de 1.4 V, onde o comprimento de onda da luz emitida está relacionado ao número de camadas depositadas por automontagem LBL (*Layer-By-Layer*) [09,19]. Atualmente dispositivos de efeito de memória e de chaves ópticas nanofabricados a partir de filme finos de azocromóforos, tem se destacado por serem baseados no fenômeno de birrefringência, que são irradiados por laser polarizado. A birrefringência origina-se no processo de isomerização *cis-trans* do azocomposto próximo às ligações ($-N=N-$) induzidas pela incidência de luz [09, 20], a isomerização *cis-trans* é conhecida como uma isomerização geométrica onde apenas a disposição espacial dos átomos em uma nanoestrutura é alterada, porém os comprimentos das ligações entre os átomos permanecem inalterados [21, 22].

1.3 Dispositivos Convencionais

1.3.1.1 Diodos Emissores de Luz

Os diodos emissores de luz (LEDs) são dispositivos dispostos sob a forma de luzes coloridas usualmente encontrados em equipamentos eletrônicos, brinquedos, etc. Os LEDs têm capacidade de emitir luz quando submetido a corrente elétrica, sendo que esta corrente percorre o dispositivo em apenas um único sentido. Em termos mais simples os LEDs são

junções do tipo n-p, isto é, materiais do tipo n e p são formados pela adição de um número definido de átomos ou impurezas entre as junções, as impurezas do tipo n são chamadas de átomos doadores, pois contribuem com elétrons relativamente livres para o sistema, impurezas do tipo p são átomos aceitadores, porque o número de elétrons é insuficiente para completar as ligações covalentes da rede. Isto resulta em buracos que irão aceitar os elétrons livres, os elétrons e os buracos podem se deslocar sob efeito de campo elétrico. De modo que a combinação entre os dois pode resultar no surgimento de fótons ou partículas de luz como mostra a Figura 2.

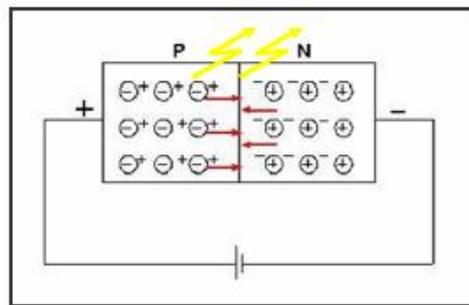


Figura 2 – junção p-n de um dispositivo convencional.

Em qualquer junção tipo p-n polarizada existe a recombinação de elétrons e buracos, esta recombinação exige que a energia do elétron livre seja transferida para outro estado e parte desta energia será emitida na forma de calor e outra em fótons. Outro exemplo conhecido de diodos são os LASERS (Light Amplification by Stimulated Emission Radiation) geralmente construídos com materiais inorgânicos, como arseneto de gálio, nitreto de gálio, são caracterizados por emitir luz direcionada e monocromática, além de que é possível controlar a potência de emissão do laser [23]. As aplicações desses diodos são diversas e abrangem desde o corte de materiais com feixes de grande energia quanto à transmissão de dados por fibras ópticas. Os fotodetectores, por exemplo, são dispositivos que convertem luz em sinal elétrico, geralmente fabricados por materiais semicondutores, quando um fluxo luminoso incide sobre o material semicondutor os fótons fornecem aos elétrons da superfície do material energia suficiente para produzir a quebra das ligações covalentes do material. Esta ação ocasiona a produção de pares elétrons-buraco, que aumentam a condutividade no material, este fenômeno é conhecido como fotocondutividade. Dentre os dispositivos baseados neste fenômeno estão os fotoresistores e fotodiodos (que operam nas regiões do visível e infravermelho), fototransistores, etc. Nos fotoresistores o fluxo luminoso incidente aumenta a condutividade e a resistência diminui estes dispositivos são conhecidos

pela sigla LDR (*Light Dependent Resistors*) ou fotocondutores. A variação de resistência será máxima para comprimentos de ondas determinados pelo material. Nos fototransistores a junção emissora-base quando iluminada gera pares de elétrons-buraco, resultando em uma corrente de emissor que varia a intensidade de luz, permitindo a detecção da luz com o ganho de corrente [23].

1.2.1.2 Fotodiodos

Fotodiodos são detetores de radiação nos quais o sinal elétrico produzido pela geração de pares elétron-buraco causada por absorção de *fótons* nas imediações da região de depleção de uma junção p-n. A fotocorrente na região de depleção do fotodetector é proporcional ao número de pares elétrons-buraco e está relacionada diretamente a eficiência quântica do material [04], cujas características elétricas dependem da quantidade de luz incidente sobre a junção. Uma característica importante do funcionamento do fotodiodo é a corrente escura (*DC, dark current*), que é a corrente existente no fotodiodo sem a geração de pares por absorção de fótons [23, 24]. A aplicação de luz na junção provoca uma transferência de energia das ondas de luz incidente (*fótons*) à estrutura atômica, aumentando o número de portadores minoritários e o nível de corrente reversa, os elétrons e os buracos dos pares criados pela radiação são acelerados em sentidos opostos pelo campo elétrico da junção [24]. O campo tem sentido do lado *n* para o lado *p*, os buracos são acelerados no sentido $n \rightarrow p$, enquanto os elétrons movem-se no sentido $p \rightarrow n$. Resultando em uma corrente gerada pela radiação no sentido $n \rightarrow p$, ou seja, o sentido reverso na junção. Nos fotodiodos a fotocorrente produzida não necessita de uma tensão externa. A radiação absorvida nos fotodiodos pode ser detectada por modos distintos de operação. O modo fotovoltaico é quando o fotodiodo opera com circuito aberto ou quando a junção é eliminada originando uma tensão entre os lados *p* e *n*, sendo utilizadas para converter energia luminosa em energia elétrica como as células solares. No modo fotocondutivo o dispositivo é curto-circuitado, ou seja, opera sob tensão externa no sentido reverso. Em ambos os modos de operação o fotodiodo comporta-se como uma junção *p-n* onde a corrente tem duas componentes: a primeira quando existe sem a geração de pares por absorção de *fótons*, corrente escura que é dada pela relação $I_e = I_s (e^{eV/K_B T} - 1)$ [23], onde I_s é a corrente de saturação reversa, V é a tensão. A outra é o número de pares elétrons-buraco gerados pelos *fótons* absorvidos nas proximidades da junção.

1.3 Compostos Orgânicos

Muitos dispositivos eletrônicos são fabricados por filmes finos de materiais orgânicos, isto é, camadas com espessuras que variam de alguns angstroms ($1\text{\AA} = 10^{-10}\text{ m}$) a ($1\mu\text{m} = 10^{-6}\text{ m}$). Recentemente muitos compostos orgânicos com propriedades óticas, eletrônicas, alta fotocondutividade e larga reposta *ONL*, são empregadas em dispositivos industriais tais como transmissão de dados, dispositivos optoeletrônicos, fotônicos, sensores [25]. Neste trabalho enfatizamos o estudo de compostos orgânicos como os azocromóforos ou azocomposto e luminescentes. Vermelho de Metila (MR) (*Methyl Red*) (Figura 3) consiste no par conjugado de anéis benzenos conectados por uma ligação dupla entre dois átomos de nitrogênio, a presença de uma ou mais ligações ($-N=N-$) na estrutura o classificam como azocomposto [26, 27, 28]. O MR é uma molécula sensível sob variação de pH entre 4.2 e 6.2, cuja faixa espectroscópica corresponde à faixa de 430 nm a 526 nm, referente à região do vermelho e amarelo respectivamente.

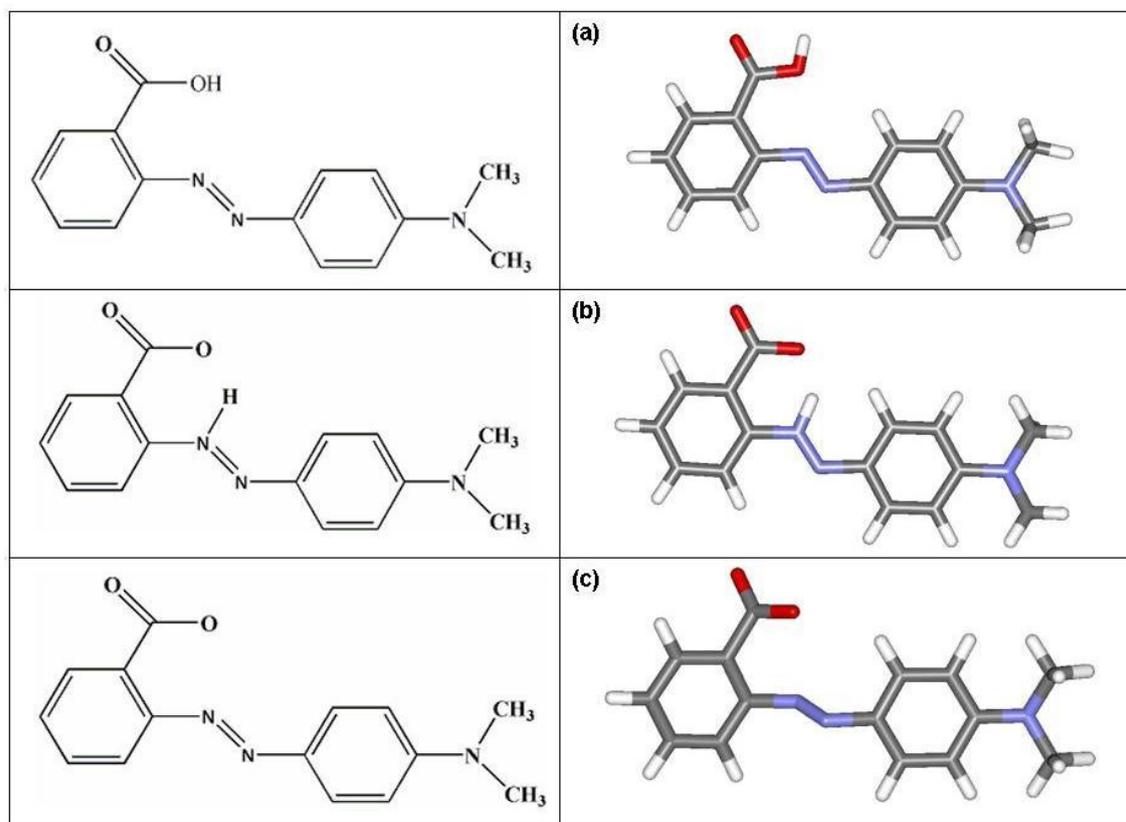


Figura 3 – Representação estrutural de Vermelho de Metila (esquerda) e geometrias otimizadas por HF/6-31G*, na seqüência as formas estudadas (a) isoeletrônica, (b) zwitteriônica, e (c) básica.

[1,4-bis (5-phenyl-2-oxazolyl) benzene] POPOP (Figura 4) é indicador de pH orgânico luminescente, que consiste de três anéis fenil conectados por dois anéis oxazóis [29], caracteriza-se por intensa fluorescência na região azul do espectro visível da luz, sendo muito utilizado em concentradores de energia solar e em dispositivos planares eletroluminescentes como, isto é, como camada ativa entre filmes finos de polímeros em fotodiodos [30]. Propomos duas estruturas derivadas onde N₁ ou N₂ são protonadas (-H) (Figura 4 (b) e (d)) para que seja observado o comportamento das mesmas em simulações em meio aquoso.

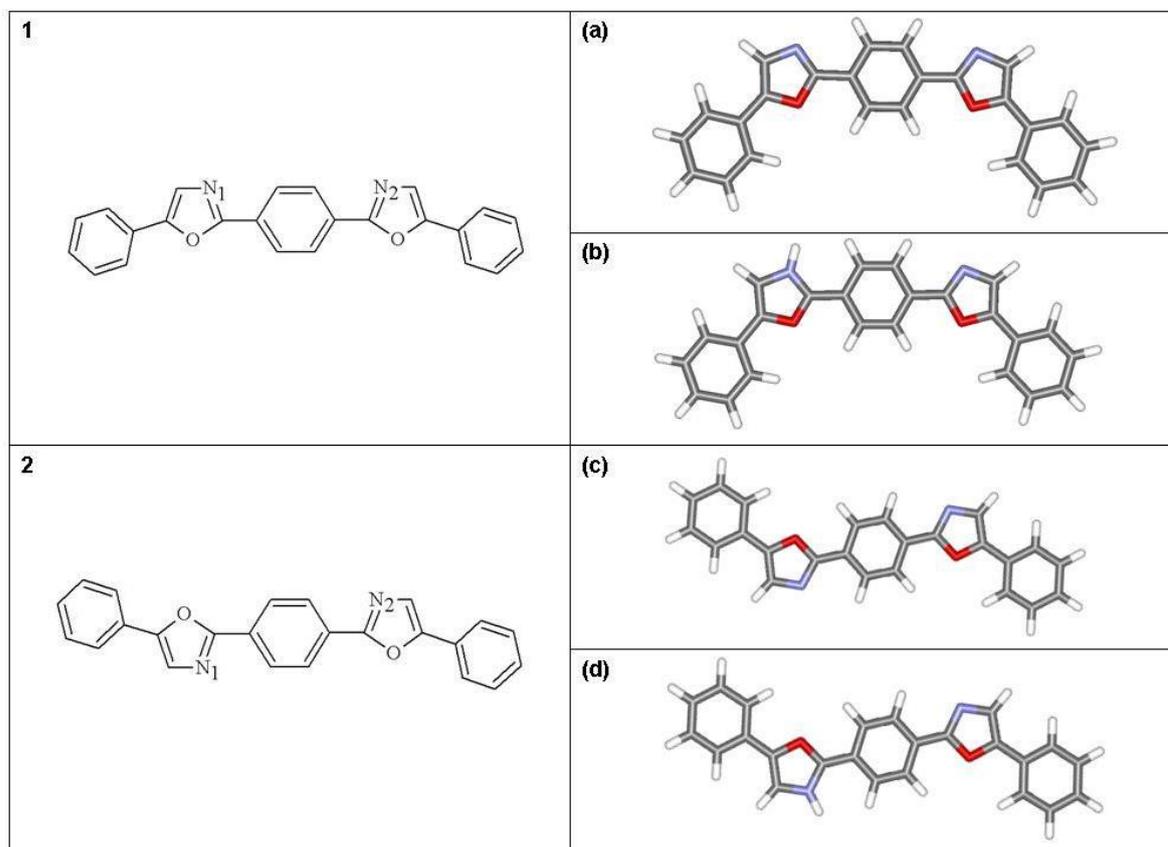


Figura 4 – Representação estrutural de POPOP (esquerda 1-2) e geometrias otimizadas HF/6-31++G* (direita). POPOP [C1(a) e C1(N⁺) (b)], POPOP C2 (c) e C2 (N⁺) (d)] onde (b) e (d) são formas protonadas derivadas.

Baseados em estudos teóricos com moléculas derivadas como *orto*-análogos do POPOP [31], confirmam que a geometria plana no estado excitado é resultado de rotações intramoleculares significativas que ocorrem em torno da ligação simples entre o anel fenileno central e o anel oxadiazol. Dentre os inúmeros estudos que indicam os polímeros orgânicos como bons candidatos para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos, também destacamos em nosso trabalho o estudo dos polímeros orgânicos conjugados derivados do Poliacetileno PCDM (*poly*-(4-dicyano methyllene-4H-cyclopenta [2,1- 3: 4-b'] dithiophene) e BDT (*1,3-benzodithiole-4H-cyclopenta [2,1-b:3,4-b'] dithiophene*), são estruturas de carbono

e Hidrogênio e grupos S e N inseridos na cadeia; os átomos de carbono na estrutura essencialmente fazem ligações duplas e simples alternadas entre si. Estes polímeros possuem estrutura conformacional similar ao poliacetileno (PA) e Poliazina (PAz) apresentam alternância de átomos de carbonos e nitrogênio, e alternância dupla de átomos de carbonos e nitrogênio (2 carbonos e 2 nitrogênios) e são polímeros semicondutores orgânicos com gaps do tipo direto e em torno de 1.6 eV. Em linhas gerais a condução nestes polímeros ocorre sob a presença de defeitos conformacionais na estrutura, ocasionadas por processos de oxidação-redução ou dopagem na etapa de síntese, estes defeitos ocorrem na forma de sólitons, pólarons, bipólarons, excitons, entre outros. Estes defeitos provocam a condução ou transição isolante-metal que ocorrem de forma ordenada na PA e desordenada na PAz [32-35]; estes processos também são verificados em polímeros mais complexos que possuem anéis aromáticos com pontes conjugadas [36, 37], em análises mais profundadas, estes defeitos são responsáveis por polímeros conjugados atuarem como sensores ópticos [38]. A seguir, a partir do conhecimento das características dos compostos orgânicos descreveremos a metodologia adotada para avaliarmos as propriedades dos mesmos para integrá-los de acordo com suas propriedades específicas na construção de dispositivos nanoestruturados.

Inicialmente nosso estudo baseou-se em obter informações a nível Mecânico-Quântico (MQ) e estatísticos Monte Carlo (MC) [39, 40]. Estes métodos constituirão as variáveis observáveis dos sistemas que serão reportadas pelas propriedades dos compostos orgânicos que claramente possibilitou analisar as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, momento de dipolo (MD), este relacionado à transferência de carga em sistema moleculares, solvatocromismo, efeitos sob variação de pH, espectro absorção, densidade de estados DOS (*Density Of States*). Os compostos orgânicos (Figuras 3 e 4) foram inicialmente otimizados através do método semiempírico PM3 (*Parametric Modified 3*) para obtermos o primeiro passo de convergência das geometrias, posteriormente adotamos métodos mais sofisticados *ab initio*: Hartree-Fock (HF), Funcional de Densidade DFT (B3LYP) híbrido, a nível Quântico. Estes métodos foram associados às funções de bases 3-31G*, 6-31G*, 6-31G**, 6-31+G*, 6-31++G** polarizadas e difusas [41], com análise de distribuição de carga de Mulliken e CHELPG (*Charges from Electrostatic Potential Grid based*) para estes cálculos utilizamos o programa *Gaussian 98*. O estudo sobre densidade de estados DOS (*Density Of States*) foram feitos utilizando o programa B3J.

Seqüencialmente aos métodos Quânticos recorreremos ao processo estatístico Monte Carlo, onde podemos observar a partir de um conjunto de simulações probabilísticas a média das interações dos compostos orgânicos (Figuras 3 e 4) em meio líquido. Este método é

baseado em técnicas de amostragem de Metropolis, onde são geradas configurações aleatórias das quais são obtidos os dados das variáveis observáveis do sistema em estudo. Nos cálculos via MC assumimos o potencial de interação Lennard-Jones (LJ) adicionado ao potencial de *Coulomb*, sendo que os parâmetros (ϵ e σ) são determinados pelas OPLS [42, 43] e carga q obtida a partir do método CHELPG que assumimos diretamente dos cálculos MQ. Para as simulações MC utilizamos o *ensemble* canônico *NVT* sob temperatura de 25°C e pressão de 1atm. Esta simulação consiste na adição dos compostos orgânicos (Figuras 3 e 4) em 1000 moléculas de solvente (água) para cada sistema distintamente. As simulações MC foram reproduzidas pelo programa DICE [44]. Esta simulação consiste em duas etapas de termalização e equilíbrio, ambos ajustados para 1×10^{10} passos MC que geram as configurações descorrelacionadas de cada sistema. Os espectros de absorção para cada dos sistemas foram obtidos através do método ZINDO/S-CIS (*Zerner Intermediate Neglect of Differential Orbital/ Spectroscopic – Configurations Interaction, Single excitation*) que melhor traduz os parâmetros espectroscópicos na região do UV-visível. As propriedades elétricas das estruturas foram obtidas pela simulação dos compostos sob campo elétrico externo com variação de intensidade, a partir deste processo foram observados os efeitos de campo elétrico das estruturas FET (*Field Effect Transmission*).

Experimentalmente os dispositivos nanoestruturados desenvolvidos consistem em dois processos distintos de obtenção. O Primeiro versa a incorporação dos compostos orgânicos descritos anteriormente em matriz coloidal por técnica Sol-Gel. As Amostras do colóide foram caracterizadas através de espectroscopia de absorção na região UV-visível sob variação de pH. O segundo processo de produção de dispositivos nanoestruturados versa sobre a fabricação de dispositivos do tipo blenda, ou dispositivos volumétricos de camada de filmes finos entrepostos de camadas ativas de MR, e de POPOP distintamente. Estas camadas foram depositadas sob filmes poliméricos e eletrodos, e seqüencialmente caracterizados quanto a curva $J \times V$ (densidade de carga \times tensão aplicada), eficiência quântica externa (IPCE%), sendo que os filmes finos que compunham a camada ativa dos dispositivos foram caracterizados morfologicamente por microscopia de força atômica (AFM).

Referências

- [01] J. Ouellette, *Ind. Physt.*, **9**, 14-17, 2003.
- [02] H.E. Toma, K. Araki, C.H., **37**, 24-31, 2005.
- [03] R. Eisberg, R. Resnick, *Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, Editora Campus, Rio de Janeiro, 1979.
- [04] E. C. Valadares, A. S. Chaves, E.G. Alves, *Aplicações de Física Quântica: Do transistor à Nanotecnologia*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005.
- [05] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277-283, 1974.
- [06] Z.L. Wang, R.P. Gao, Z.W. Pan, Z.R. Daí, *Adv. Eng. Mat.*, **3**, 657-661, 2001.
- [07] Nobel. Disponível em:
<<http://nobelprize.org/literature/laureates/index.html>>. 06/06.
- [08] Nanotecnologia: o potencial das pequenas coisas. Disponível em:
<http://www.crq4.org.br/qv_nano>. 08/06.
- [09] N. Durán, L.H.C. Mattoso, P.C. de Moraes, *Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação*, Editora Artliber, São Paulo, 2006.
- [10] J. Livage, *Curr. Op. in Sol. St. & Mat. Sc.*, **2**, 132-138, 1997.
- [11] E.J. Nassar, K.j. Ciuffi, R.R. Gonçalves, Y. Messaddeq, S.J.L. Ribeiro, *Quim. Nova*, **26**, 674-677, 2003.
- [12] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. C. S. Chem. Commun*, **16**, 578 – 580, 1977.
- [13] J. Del Nero, B. Laks, *J. Mol. Model.*, **7**, 354-359, 2001.
- [14] L.H.C. Mattoso. Língua Eletrônica. Disponível em:
<www.cnpdia.embrapa.br/menuleft_desenv_produtos_lingua.html>. 06/2006.
- [15] H. P. M. de Oliveira, R. F. Cossiello, T. D. Z. Atvars, L. Akcelrud, *Quim. Nova* **29**, 277-286, 2006.
- [16] M Fakis, *J. Phys. Conf. Series* **10**, 238-241, 2005.
- [17] J. Del Nero, C.P. De Melo, *Synth. Met.*, **121**, 1741-1742, 2001.
- [18] M. Onoda, K. Yoshino, *J. Appl. Phys.* **78**, 4456-4462, 1995.
- [19] A. K. Dutta, *J. Phys. Chem. B*, **101**, 569-575, 1997.
- [20] N. Carlin, E.M. Szanto, W.A. Seale, F.O. Jorge, F.A. Souza, I.H. Bechtold, L.R. Gasques, *Rev. Bras. Ens. de Fís.*, **27**, 349-355, 2005.
- [21] J. Del Nero, A. Galembeck, S.B.C. Silva, J.A.P. Silva, *Mat. Res.*, **6**, 341-346, 2003.

- [22] J. Del Nero, J.A.P. Silva, S.B.C. Silva, A. Galembeck, *Synth. Met.*, **135**, 157-158, 2003.
- [23] S.M. Rezende, *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*, Ed. Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [24] R. Boylestad, L. Nashelsky, *Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos*, Editora Prentice-Hall do Brasil, Rio de Janeiro, 1994.
- [25] A. V. Tomov, A. V. Khomchenko, *Tech. Phys. Letters* **30**, 83-87, 2004.
- [26] G. Seu, *Dyes and Pigm.*, **29**, 227-240, 1995.
- [27] M.S. Masoud, H.H. Hammud, *Spect. Act. Part A*, **57**, 977-984, 2001.
- [28] C. Sahoo, A.K. Gupta, A. Pal, *Desalination*, **181**, 91-100, 2005.
- [29] D-M. Smilgies, N. Boudet, B. Struth, Y. Yamada, H. Yanagi, *J. of Crystal Growth*, **220**, 88-95, 2000.
- [30] A. K. Dutta, *Journal Phys. Chem. B* **101**, 569-575, 1997.
- [31] A. O. Doroshenko, A. V. Kyrychenko, V. N. Baumer, A. A. Verezubova, L. M. Ptyagina, *J. Mol. Structure*, **524**, 289-296, 2000.
- [32] J. Del Nero, B. Laks, *Synth. Met.*, **84**, 869-870, 1997.
- [33] J. Del Nero, B. Laks, *Synth. Met.*, **84**, 423-424, 1997.
- [34] J. Del Nero, B. Laks, *Theochem J. Mol. Struc.*, **394**, 209-214, 1997.
- [35] A.A. Araujo, J. Del Nero, B. Laks, *Synth. Met.*, **101**, 365-366, 1999.
- [36] B. Laks, J. Del Nero, *Synth. Met.*, **101**, 379-380, 1999.
- [37] J. Del Nero, B. Laks, *J. Mol. Model.*, **7**, 354-359, 2001.
- [38] J. Del Nero, D.S. Galvão, B. Laks, *Opt. Mat.*, **21**, 461-466, 2003.
- [39] A.D. Rollett, P. Manohar, *Continuum Scale Simulation of Engineering Materials: Fundamentals, Microstructures, Process Applications*, 4º Capítulo: *Monte Carlo Method*, Editora Wiley, USA, 2004.
- [40] A.F. Bielajew, *Fundamentals of the Monte Carlo Method for Neutral and Charged Particle Transport*, Departamento de Engenharia Nuclear e Ciências Radiológica, Universidade de Michigan, U.S.A. 2001.
- [41] M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. De Frees, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **77**, 3654-3665, 1992.
- [42] W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11225-11236, 1996.
- [43] J. Pranata, S.G. Wierschke, W.L. Jorgensen, **113**, 2810-2819, 1991.
- [44] K. Coutinho, S. Canuto, DICE Manual, versão 2.9 (2003), São Paulo, 2005.

Capítulo 2 – Nanofabricação e Caracterização

2.1 Técnicas de Nanofabricação

2.1.1 Técnica CVD

A técnica de deposição vapor químico (CVD, *Chemical Vapor Deposition*) é um método de obtenção de filmes a altas temperaturas, o aparato utilizado consiste resumidamente de um forno cuja temperatura é alimentada por intensidades de correntes controladas no seu interior. O aquecimento interno favorece a vaporização das amostras de materiais organo-metálicos, por exemplo, armazenadas no centro inferior do aparato, quando as amostras atingem a fase gasosa o vapor é arrastado por um gás de arraste normalmente inerte como Nitrogênio ou Argônio depositam-se sobre os substratos suspensos estrategicamente no interior do aparato formando os filmes finos. A Figura 5 ilustra o esquema de um dispositivo nanoestruturado de camadas orgânicas fotoativas, na figura o primeiro eletrodo (anodo) é depositado sobre um substrato de vítreo recoberto por uma camada de óxido de estanho dopado com flúor FTO (*tin oxide doped with fluorine*) e PEDOT-PSS (*poli-(3,4-etileno dioxi-tiofeno) - poli-(4-estireno sulfonato)*) sendo materiais transparentes que permitem a entrada de luz no dispositivo, depositados por *spin coating*.

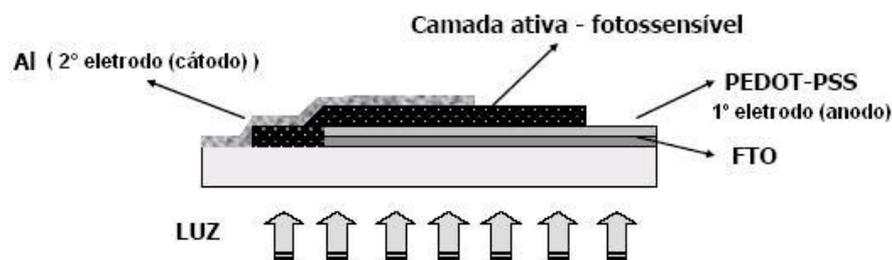


Figura 5 – Representação esquemática de um dispositivo nanoestruturado construído sob estrutura blendas (sanduíche), depositados sob técnica de CVD e *spin coating* [Dissertação de mestrado C. D. Canestraro, pós-graduação em física UFPR].

O segundo eletrodo constituído pelo filme de Alumínio foi depositado sobre a camada fotossensível por CVD [01].

2.1.2 Técnica Sol-Gel

A técnica conhecida como *Sol-Gel* é um processo constituído por um *sol* é uma parte da dispersão que está em fase líquida, ou seja, solução. Nesta fase as partículas constituintes da solução caracterizam-se por diâmetros médios de algumas centenas de nanômetros que definimos de colóides. A segunda fase do processo é a formação do gel constituído por uma rede rígida de cadeias poliméricas interconectadas que possuem poros de dimensões submicrométricas, estudos sobre porosidade em colóides a base de sílica apresentou poros na ordem de 5nm a 20nm [02]. A transição Sol-Gel, geralmente ocorre pelo crescimento de uma rede através do arranjo de partículas coloidais ou pela formação de um polímero inorgânico através da hidrólise e policondensação de reações de compostos organo-metálicos [03] orgânico-inorgânico [04]. Os géis são classificados quanto ao modo de secagem, aerogel quando a matriz sólida em formação é exposta à evaporação, ou xerogel quando a matriz sólida é exposta a vapores supercríticos, o produto é um gel compactado viável para formação de materiais vítreos, cerâmicas [02].

O gel de sílica, por exemplo, é obtido geralmente a partir da hidrólise de precursores alcóxido, como o tetrametilortosilicato $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ou (TMOS), na seqüência das Figuras 6, 7 e 8 mostra pictoricamente as etapas da policondensação do TMOS em meio aquoso [03].

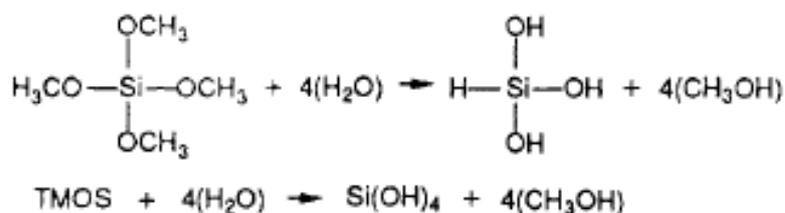


Figura 6 – Rearranjo conformacional de Tetrametil-orto-silicato [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$] ou (TMOS) interagente com o meio líquido o processo consiste na hidrólise que origina o silanol.

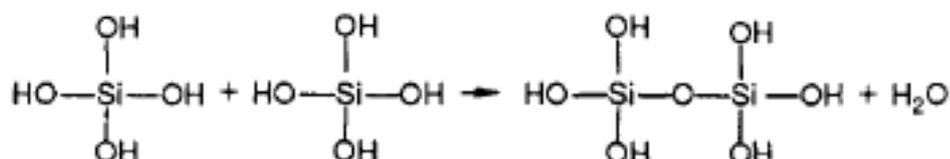


Figura 7 – O composto silanol em fase de policondensação é a precursora da dispersão coloidal, o silanol favorece a formação de uma rede polimérica tridimensional.

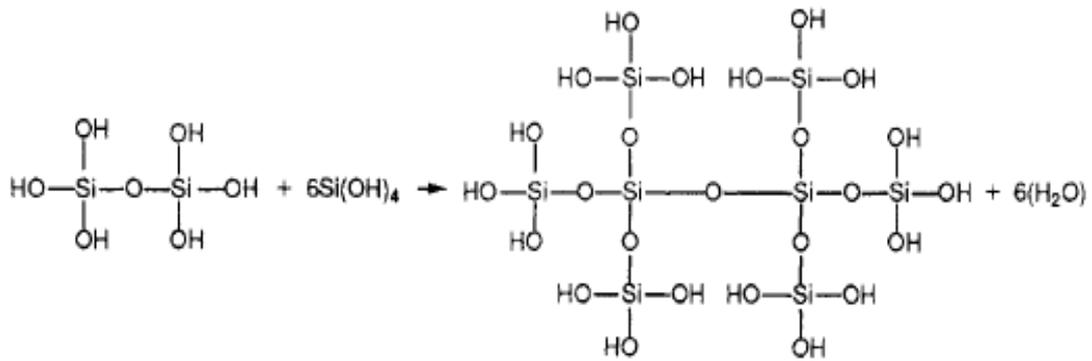
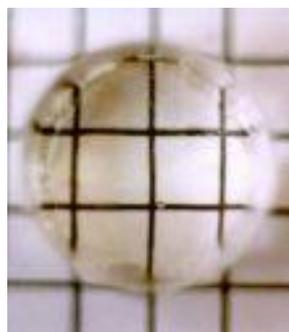
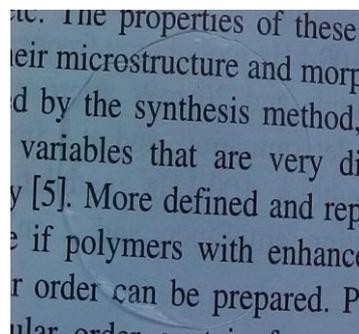


Figura 8 – O composto precursor do colóide tem uma forma conformacional que gera uma rede, onde podemos observar nesta figura uma das faces da rede que corresponde a uma estrutura plana, que caracteriza o arranjo morfológico do colóide.

O resultado é uma rede tridimensional e após o estágio de reticulação, obtém-se uma dispersão coloidal, *Gel*; a reticulação ou sinérese é o processo de eliminação de água do gel e está diretamente associado à degradação ou envelhecimento do material. Semelhante ao processo de sílica sol-gel, nós reportamos ao sol-gel de polifosfato, que é a base para a automontagem de nossos dispositivos sensor de gás. O processo *Sol-Gel* propicia a adição de compostos orgânico-inorgânicos à matriz hospedeira coloidal sob temperaturas muito baixas, permitindo desse modo a preparação de sólidos policristalinos ou amorfos [05]. Nosso interesse consiste em adicionar ao colóide compostos orgânicos sensíveis à presença de variações de pH do meio, bem como, compostos orgânicos luminescentes. A Figura 9 mostra imagens de filmes obtidos a partir do processo sol-gel em (a) amostra de gel de sílica e (b) amostra de polifosfato. Observamos que o gel de polifosfato apresenta propriedades similares ao gel de sílica como boa transparência que favorece os efeitos ONL, e alta maleabilidade que favorece os estudos tribológicos [06].



(a)



(b)

Figura 9 – Amostras de *Sol-Gel*. (a) gel de sílica [<http://fb6www.upb.de/ag/ag-schweizer/research.html>], (b) gel de polifosfato de alumínio [Laboratório de Compostos Híbridos, Interfaces e Colóides – UFPE, Laboratório DINE – UFPR], ambos apresentam características similares principalmente transparência, fator que contribui para estudos de ONL.

Para o desenvolvimento de dispositivos via Sol-Gel o processo experimental, consiste na incorporação de compostos orgânicos ao colóide, onde inicialmente as compostos foram diluídas em água e adicionadas ao sol de polifosfato. Esperamos que após a formação do gel os materiais orgânicos sejam confinados aos poros do colóide para que sejam transmitidas as características dos compostos a matriz do gel. A Figura 10 mostra a imagem de uma matriz sol-gel incorporado com azocromóforo que contém grupos funcionais com ligações do tipo azo ($-N = N-$) cujo efeito óptico consiste na mudança de cor sob variação de pH.

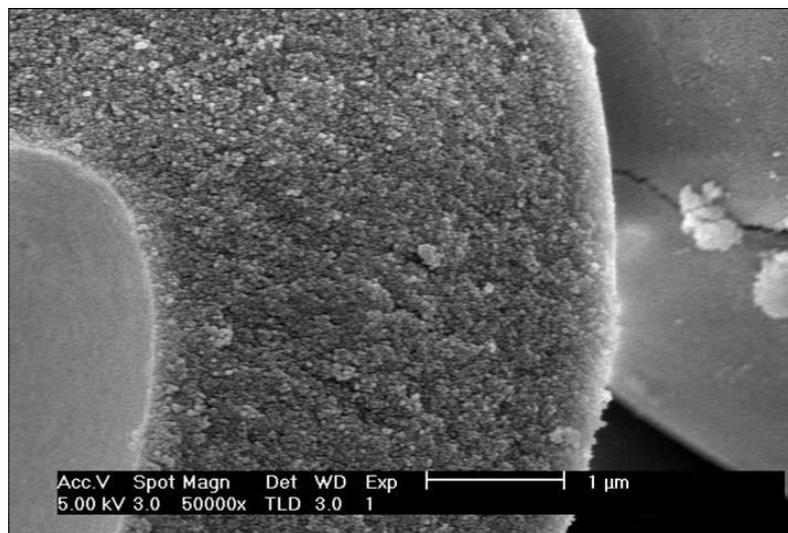


Figura 10 – Polifosfato de Alumínio APP/VM. Auto-sustentável, transparente observa-se presença de incorporação do composto orgânico [by S.C.S. Costa].

Polímeros condutores, indicadores de pH, corantes luminescentes podem ser incluídos na matriz inorgânica favorecido pela baixa temperatura de processamento do sol-gel, ou seja, próximas a temperatura ambiente. A técnica de incorporação de compostos orgânicos em matrizes sólidas inorgânicas tem atraído largamente o interesse científico nos últimos anos [07]. Devido ao fato de alguns compostos apresentarem grande potencial na construção de laser de corante [08], sensores de gás [09], diodos orgânico emissores de luz [10], amplificadores ópticos [11], bem como a tecnologias voltadas à óptica não-linear (ONL).

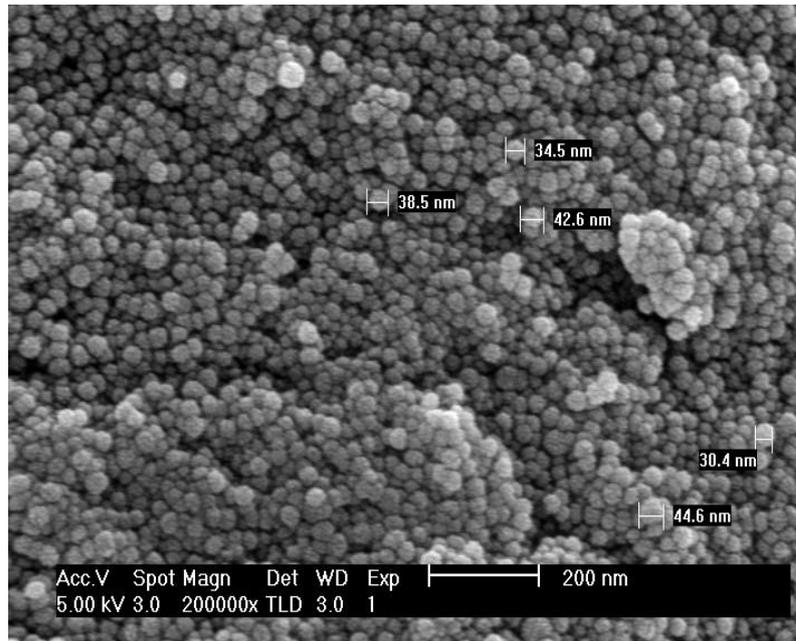
Quando estes compostos são incorporados aos colóides no processo de síntese a matriz hospedeira assume as características do composto encapsulado, que favorece vantagens ao material como aumento do rendimento quântico, maior fotoestabilidade e fluorescência, mudança da banda de absorção, presença de nanoporos que favorecem a incorporação de nanopartículas [02, 12]. Estas vantagens de incorporação de convidados a matriz coloidal são atribuídas a ausência de instabilidades no sistema, ou seja, a matriz hospedeira produz um invólucro auto-sustentável e transparente que encapsula os compostos evitando a formação de complexos ou agregados através de interações de Van der Waals (VDW). As interações VDW são forças de atração presentes entre arranjos dendriméricos ou poliméricas, são atrações

fracas entre dipolos elétricos, segundo a Mecânica Quântica o comportamento flutuante dos elétrons presentes nas redes poliméricas, favorece um dipolo elétrico flutuante em torno de um valor médio nulo [13, 14]. O encapsulamento dos compostos ocorre através dos poros, característica peculiar apresentada pelos *Géis* sendo uma importante propriedade a ser controlado na preparação dos colóides [02]. Uma série de parâmetros contribui para a formação de poros, os tipos de catalisadores, temperatura da mistura, tipo de secagem, etc. A Figura 11 mostra na seqüência (a), (b) e (c) imagens de uma amostra de sílica caracterizada por MEV, na seqüência observamos a superfície da amostra de acordo com a resolução de $1\mu\text{m}$ do colóide (a). A região restringida é novamente varrida assim podemos observar na imagem (b) indicações de “nanoporos” de tamanhos entre 44,6 nm e 30,4 nm que formam a rede tridimensional do gel, posteriormente restringi-se a uma nova região de 200nm, onde foi possível a visualização de um dos poros como mostra a imagem (c).

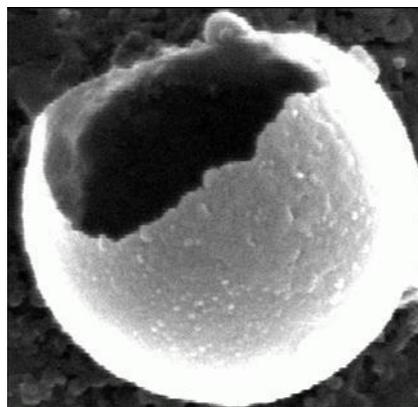


(a)

Figura 11 (a) – Imagens de MEV de uma matriz sólida (colóide) de sílica por técnica de sol-gel, micrografia da superfície do colóide onde uma região de $1\mu\text{m}$ é restringida para nova análise. [<http://www.sol-gel.com/products.html>]



(b)



(c)

Figura 11(b-c) – Imagens de MEV de uma matriz sólida (colóide) de sílica por técnica de sol-gel, (b) resolução das áreas indicadas referente aos poros de dimensões nanométricas, (c) imagem da “cavidade porosa”, constatando a presença de poros na formação do material colóide. [<http://www.sol-gel.com/products.html>]

Os géis derivados de APP (*Aluminum Polyphosphate*) apresentam excepcional transparência no visível, qualidade excelente o colóide sólido ser aplicado no desenvolvimento de novos materiais. A. Galembeck [15, 16] indica que a matriz de APP Sol-Gel apresenta boas propriedades mecânicas de incorporação, bem como propriedades ópticas favorável para aplicações optoeletrônicas, em seus estudos a incorporação de criptato de térbio a matriz de gel/APP apresentou uma otimização das propriedades luminescentes do composto criptato, bem como o aumento do seu tempo de vida passando de 0.7 ms para 1.0 ms. Estes compostos podem prover à matriz sólida propriedades como fluorescência, emissão laser, fotocromismo e efeitos de óptica não-linear [17 - 19].

2.1.3 Técnica Spin-Coating

Spin-Coating é uma técnica extremamente simples baseada no processo de deposição em solução para obtenção de filmes finos, que consiste em gotejar soluções sobre substratos submetidos sequencialmente a centrifugação, ou seja, rotações controladas de modo que a solução seja espalhada homogêaneamente sobre o substrato. Geralmente o aparato utilizado nesta técnica é uma centrífuga de altas rotações, ou seja, com velocidade de rotação em torno de 3000 rpm ou maior, esta função está relacionada com a produção de filmes finos homogêneos de espessuras controladas. A vantagem de se usar *spin-coating* confere aos materiais recobrimento de maiores áreas do substrato com boa qualidade, quando comparadas a outras técnicas de deposição. O controle dos filmes é determinado mediante ao controle da velocidade das rotações, como rotações 800 rpm podem produzir filmes de P3HT com espessura média de 45 nm [01].

2.2 Técnicas de Caracterização

2.2.1 Espectroscopia de Absorção

Nesta seção apresentaremos os princípios básicos da espectroscopia eletrônica bem como alguns fenômenos que envolvem a absorção e emissão da luz pelos materiais em estudo. A espectroscopia eletrônica está intimamente relacionada às transições entre estados eletrônicos [20]. Segundo a descrição de sistemas usuais as transições mais comuns são $\pi \rightarrow \pi^*$, em outras palavras ocorrem quando um elétron é promovido de um orbital molecular ocupado de mais alta energia, ou HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*), para um orbital molecular desocupado de mais baixa energia ou LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*).

Geralmente a diferença de energia entre os orbitais em nanoestruturas orgânicas varia entre os valores típicos de 1,5 eV e 6,0 eV sendo que a transição correspondente origina uma absorção nas regiões ultravioleta e ou visível (UV-Visível) do espectro de luz. Os orbitais moleculares são descritos em termos de uma combinação linear de orbitais atômicos, cuja combinação dá origem aos orbitais moleculares ligantes e antiligantes. A Figura 12 representa a posição relativa dos níveis de energia correspondente aos diversos tipos de orbitais moleculares de nanoestruturas orgânicas. As linhas verticais representam os possíveis tipos de transições entre os orbitais, onde a energia de um orbital não-ligante é usualmente maior que a dos orbitais ligantes. Os orbitais ligantes são formados pela combinação linear dos orbitais

atômicos $2p_x$ e $2p_y$, denotados por σp e πp respectivamente, sendo que os anti-ligantes são denotados por $\sigma^* p$ e $\pi^* p$, assim temos σ , π , σ^* , π^* .

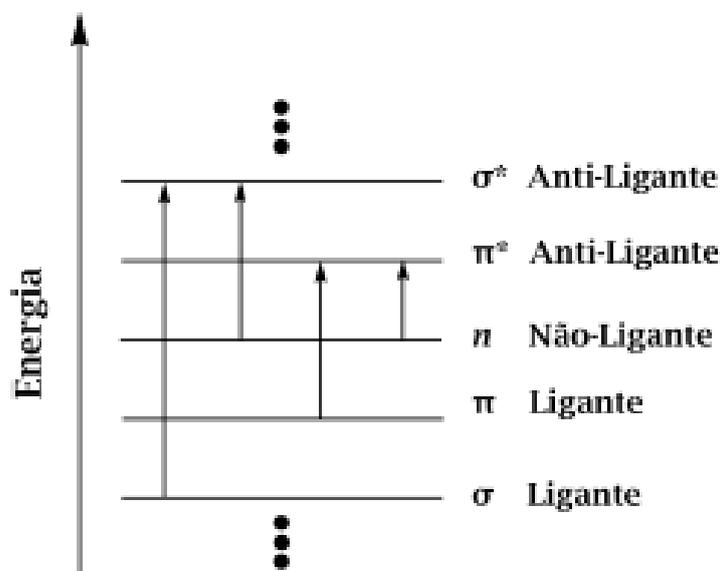


Figura 12 – Representação esquemática da energia relativa dos orbitais moleculares e possíveis transições entre os estados de energia.

Os elétrons nos orbitais não-ligantes n podem ser promovidos para os orbitais σ^* e π^* de mais alta energia, situação que ocorre nos compostos contendo carbonilas, onde o par de elétrons isolados do oxigênio sob o orbital não-ligante $2p$ está localizado sobre o átomo de oxigênio. É importante ressaltar que existem casos (nanoestruturas com alto grau de conjugação) onde a energia do orbital π é maior que o orbital n , ou seja, a energia dispensada para promover uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ é menor, isto significa que a absorção correspondente a esta transição ocorre com comprimento de onda maior que a transição $n \rightarrow \pi^*$. A maioria das caracterizações através de espectroscopia de absorção de nanoestruturas orgânicas esta baseada em transições de um elétron n ou π para o estado excitado π^* . Devido aos picos de absorção associados a estas transições encontrar-se à região experimental do espectro de 200 nm a 700 nm, no entanto nosso interesse corresponde à região UV-Visível. Absorções resultantes de transições $n \rightarrow \pi^*$, geralmente deslocam-se para comprimentos de onda menores, ou seja, para o azul devido o aumento da polaridade de sistemas interagentes. É notável que o caso inverso seja mais comum sendo que transições $\pi \rightarrow \pi^*$ deslocam para o vermelho, devido a forças de polarização atrativas entre sistemas interagentes, proporcionando a estabilidade dos níveis HOMO e LUMO. Portanto a promoção de um

elétron de um orbital molecular de mais baixa energia para um orbital de mais alta energia origina estados excitados moléculas orgânicas. A absorção da radiação UV-Visível por nanoestruturas resulta a formação de estados de maior energia, como por exemplo, a absorção de radiação de $\lambda = 500$ nm que corresponde a um ganho energético (GE) de ~ 2.5 eV, enquanto que $\lambda = 200$ nm o GE é de ~ 6.2 eV. Entretanto estados de mais alta energia apresentam tempo de vida razoavelmente curta e a excitação dos estados energéticos de alguns orgânicos rapidamente voltam para o estado fundamental, isto é, perdem energia excedente. Os processos de dissipação de energia são dois: *processo radiativo e não-radiativo*. Em nossa análise abordaremos o primeiro processo, onde neste caso a energia é dissipada por emissão. A multiplicidade do estado de energia é igual $2S + 1$, onde S é o momento angular de *spin* de um dado composto orgânico. Se em um estado todos os elétrons deste composto estiverem formando pares, S será igual a zero e a multiplicidade do estado será a unidade. Este estado é denominado de *singlete* (S), entretanto no estado fundamental (GS , *Ground State*) os elétrons estão emparelhados. As excitações promovidas pela passagem de um elétron de um estado ocupado para outro não-ocupado de energia superior da orientação do *spin* eletrônico que pode ser mantido ou invertido após a excitação. De acordo com o emparelhamento dos *spins* o estado excitado de todos os elétrons estão emparelhados em orbitais, exceto dois que se localizam em orbitais diferentes e têm *spins* opostos, no estudo de orgânicos. Sendo que a multiplicidade neste caso é igual a 1, pois a soma dos números quânticos de *spin* é zero, e o estado é denominado de primeiro estado excitado e/ou *singlete* (S_1, S_2, \dots). Portanto se a orientação do *spin* do elétron promovido pela transição for invertida após a excitação, a multiplicidade será 3, devido S neste caso ser igual à unidade e o estado é chamado de segundo estado excitado e/ou *triplete* (T_1, T_2, \dots). A emissão pode ser espontânea, neste caso não existe mudança no número quântico de *spin* e a multiplicidade é igual à unidade chamada de fluorescência. Este comportamento óptico ocorre para a maioria das moléculas orgânicas, cujo estado fundamental tem sua camada de valência fechada, a fluorescência é uma transição de um estado *singlete-singlete* ou *triplete-triplete*. No caso onde ocorre mudança do *spin*, as transições são denominadas fosforescência, sendo que a emissão neste caso ocorre mais lentamente contrária à fluorescência. Podemos representar a relação entre espectro de absorção de fosforescência e fluorescência pela Figura 13, onde podemos observar que o espaçamento das bandas do espectro de absorção é igual à diferença de energia entre os níveis dos estados excitados, enquanto que entre as bandas do espectro de fluorescência é igual à diferença de energia entre os níveis do estado fundamental. A fosforescência dá-se pela transição do nível vibracional mais baixo do primeiro estado excitado

singleto para os vários níveis vibracionais do estado fundamental. A fosforescência resulta de uma transição radioativa do estado vibracional mais baixo do primeiro estado tripleto para os vários níveis vibracionais do estado fundamental. Como a energia do estado tripleto de mais baixa energia é menor que a do estado excitado singleto de mais baixa energia, a fosforescência ocorre em comprimentos de onda maiores que o da fluorescência. As transições entre os estados de diferente multiplicidade são proibidas por regras de seleção e conseqüentemente a fosforescência é geralmente menos intensa.

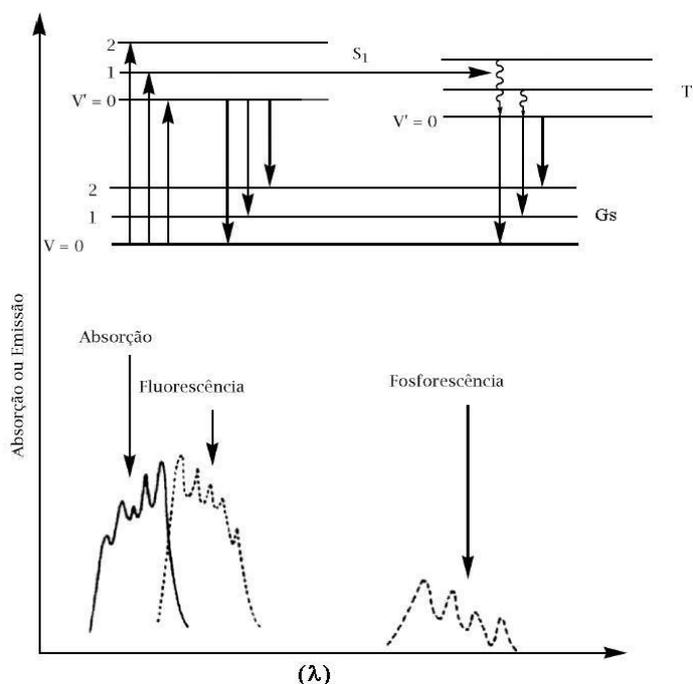


Figura 13 – Relação entre os espectros de absorção, fluorescência e fosforescência de nanoestruturas.

A fluorescência além de diferir da fosforescência quanto ao valor de intensidade, a fluorescência é geralmente emitida depois de 10^{-12} a 10^{-9} segundos, que a luz que excitou o sistema foi suprimida, enquanto que para a fosforescência esta característica pode chegar a vários segundos depois que a luz usada para excitar o sistema foi suprimida. A fosforescência pode ser observada apenas se a taxa de transferência do primeiro estado excitado singleto (S_1) para o estado tripleto associado (T_1) for comparável ou maior que a taxa de desativação do estado singleto S_1 para o estado singleto fundamental G_s .

2.2.1.1 Espectro de Absorção

A espectrofotometria é um método de caracterização óptica baseada na absorção e/ou emissão de radiação eletromagnética, este método de caracterização permite estudar os

espectros de absorção e emissão de sistemas em fase gás, sólido e líquido. Teoricamente este processo consiste na promoção de elétrons entre níveis energéticos, quantitativamente é determinado através da *Lei de Beer-Lambert*, relação entre a concentração da substância em dispersão em fase líquida por absorção de radiação. Esta lei é definida por [21],

$$A = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot L \quad (1.1)$$

A é a medida da absorbância, ou densidade óptica de um meio absorvente, I_0 é a intensidade da luz incidente a um dado comprimento de onda, I a intensidade transmitida pela amostra, L o caminho óptico que passa pela amostra, ou seja, distância que a luz percorreu a amostra, ε é uma constante conhecida como *absorbidividade molar* que varia de sistemas para outro e c que é a concentração da substância. O aparelho utilizado para caracterização espectroscópica de absorção é chamado de *Espectrofotômetro UV-Visível*, como mostra a Figura 14.



Figura 14 – Espectrofotômetro UV-vísivel (a) modelo Perkin Elmer Lambda 6 [central analítica DQF/UFPE], (b) amostra de filme APP/VM suportada no caminho óptico do aparelho, para caracterização do espectro de absorção UV-Visível. [by S.C.S. Costa].

Para obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela deve ser inserida no caminho óptico do aparelho, por onde a luz UV-Visível é irradiada em certo comprimento de onda que passa pela amostra e é detectada. O espectrofotômetro mede o quanto de luz que é absorvido pela amostra, a intensidade da luz antes de passar pela amostra é simbolizada por I_0 , e a intensidade da luz depois de passar pela amostra é simbolizada por I . A transmitância da amostra é definida pela razão I/I_0 a qual normalmente é expressa em porcentagem de transmitância ($\%T$). A Figura 15 esquematiza o processo de análise espectroscópica .

Geralmente as amostras são armazenadas em recipientes que facilitem sua caracterização chamada de cubeta, estas são preenchidas com os materiais para análise, amostras líquidas ou sólidas são inseridas no espectrofotômetro, onde a luz monocromática incide sobre as cubetas que contem a amostra em estudo e a base de referência, a luz é detectada pelo monocromador em seguida é amparada pelo fotodetector.

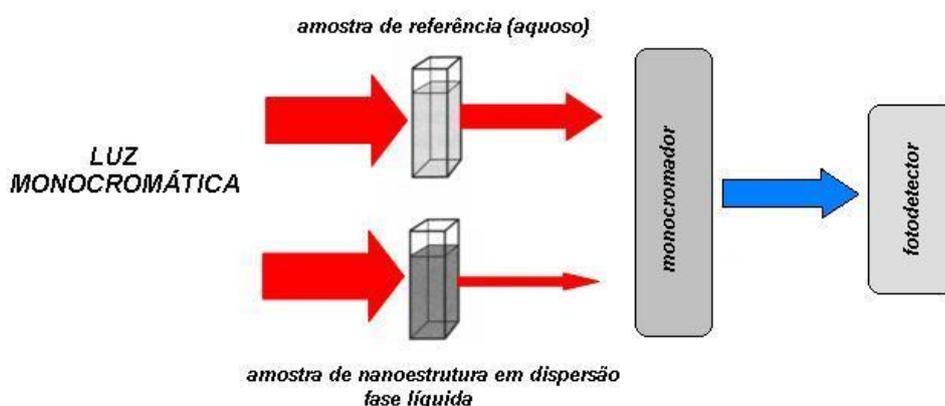


Figura 15 – Ilustração esquemática do funcionamento de um espectrofotômetro UV-Visível. Luz monocromática incide sobre cubetas inseridas no caminho óptico de leitura do monocromador aparato demonstrado na Figura15.

De modo que, o caminho óptico L da luz que passa pela amostra será a largura da cubeta, estas geralmente apresentam largura de 1 cm. No entanto, a espectroscopia UV-Visível requer cubetas feitas de material especial, que não absorva a luz UV, como o quartzo. Esta técnica nos permite avaliar qualitativamente o espectro no ultravioleta-visível, que consiste essencialmente de um gráfico entre a magnitude de absorbância versus o comprimento de onda, observado na região ultravioleta/visível. O comprimento de onda (λ) para dados sistemas nanométricos pode ocorrer em um valor máximo de absorção que convenientemente é chamado de lambda máximo (λ_{Max}), que para nosso estudo corresponde a uma transição com maior força de oscilador [o.s.] (*oscillator strenght*).

2.2.1.2 Espectro de Emissão

De acordo com a descrição inicial existem dois tipos de processos de emissão, fluorescência e a fosforescência. A fluorescência é o tipo de emissão que envolve estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spins e de fosforescência o que envolve estados de multiplicidades de spins diferentes. As regras de seleção espectroscópicas mostram que transições envolvendo estados com mesma multiplicidade de spin são permitidas, enquanto

que as que envolvem multiplicidades de spins diferentes são proibidas, segundo este mesmo critério. Estas regras de seleção valem tanto para a espectroscopia de absorção quanto de emissão, quanticamente pode-se definir funções eletrônicas de spins como $\chi_\alpha(\xi)$ e $\chi_\beta(\xi)$, que são normalizadas e ortogonais entre si. Sendo assim, a função delta será zero (condição de ortogonalidade) no caso de $\chi_\alpha(\xi) \neq \chi_\beta(\xi)$ ou 1 (condição de normalização) no caso de $\chi_\alpha(\xi) = \chi_\beta(\xi)$. Matematicamente [22]:

$$\delta = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi_\alpha^*(\xi) \chi_\beta(\xi) d\xi = 0 \quad \text{ou} \quad 1 \quad (1.2)$$

onde δ é denominado delta de Dirac, ξ é o espaço das coordenadas de spins eletrônicos, α e β são as funções de onda de spin e $\chi_\alpha^*(\xi)$ é o complexo conjugado da função $\chi_\alpha(\xi)$. A emissão de luz por parte de átomos de certo elemento ocorre quando elétrons saltam de uma camada energética para outra. No caso de sistemas de muitos átomos, a emissão luminosa é baseada nos movimentos de rotação e vibração da molécula e no movimento dos elétrons dos átomos constituintes. O aparelho utilizado para caracterizar os espectros de emissão de substâncias é chamado de espectrofluorímetro, comparados com os espectrofotômetros diferem pela disposição perpendicular (90°) entre os feixes de elétrons incidentes e transmitidos, cuja proposta da disposição perpendicular do feixe incidente é gerar o sinal de fluorescência da amostra. A fluorescência ressonante ocorre quando átomos absorvem e re-emitem radiação no mesmo comprimento de onda, os feixes de elétrons provenientes de uma lâmpada de xenônio são decompostos pelo monocromador em diversos comprimentos de onda, que excitam a amostra disposta perpendicularmente. Os raios emitidos são detectados pelo fotodetector (multiplicadora), as informações são transmitidas ao sistema computacional que utiliza pacotes configuracionais para o tratamento de dados.

2.2.1.3 Espectro Dinâmico

Para se efetuar a medida do espectro dinâmico de nanodispositivos consiste na aquisição de dados da corrente elétrica criada pela absorção de luz (fotocorrente) pelo material opto-sensível, a cada comprimento de onda sem aplicar tensão. A Figura 16 ilustra esquematicamente a medida de fotocorrente, a luz da lâmpada (tungstênio ou xenônio) passa por um monocromador e por um conjunto de lentes até que esta incida uniformemente sobre a

amostra. Esta é ligada aos terminais de um amperímetro (eletrômetro, pico amperímetro), para medir a fotocorrente.

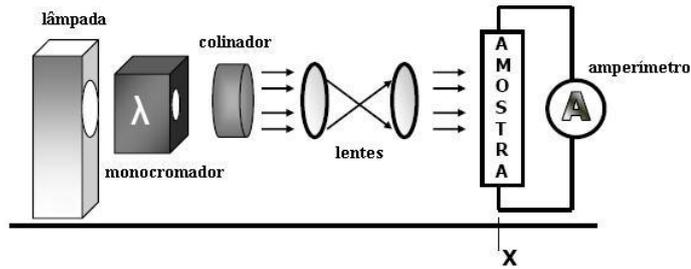


Figura 16 – Ilustração do aparato para medir espectro dinâmico. Sob a amostra a luz incide uniformemente e perpendicularmente, que está ligado a um amperímetro para detectar a fotocorrente gerada pela incidência de luz.

O monocromador decompõe a luz emitida pela lâmpada em vários comprimentos de onda (λ), além dos componentes utilizados na montagem do aparato, o sistema é conectado a um computador que fornece parâmetros para efetuar a medida e posteriormente converte as informações adquiridas para tratamento de dados. Os dados de fotocorrente obtidos através do espectro dinâmico são os valores da *corrente de curto circuito* “ J_{sc} ” conhecida por densidade de corrente de curto circuito. Os dados obtidos por esta caracterização, permitem também calcular a eficiência quântica externa (IPCE %) que também será descrita [01, 23].

2.2.2 Eficiência Quântica Externa (IPCE%)

O espectro dinâmico é obtido pela medida da resposta elétrica de um nanodispositivo sob iluminação monocromática em vários comprimentos de onda sem tensão aplicada. É medida a densidade de fotocorrente de curto circuito J_{sc} . A IPCE% é dada pela razão entre fotocorrente e a intensidade de luz monocromática que incide sobre a amostra. Em outras palavras esta quantidade é o balanço entre o número de portadores de carga que contribuem para a fotocorrente pelo número de *fótons* que incide sobre a amostra em cada comprimento de onda. Portanto o IPCE é dado por [01],

$$IPCE\% = 1240 \frac{J_{sc}}{I_o \lambda} \quad (1.3)$$

onde J_{sc} é dado em $\mu A/cm^2$, λ em **nm**, I_o a intensidade da luz em W/m^2 e 1240 é o fator de conversão de energia em comprimento de onda. A intensidade de luz incidente (I_o) é calculada mediante as informações obtidas pela medida do espectro dinâmico de um fotodetector.

Sabendo-se a área do fotodetector é possível obter a densidade de corrente de curto circuito dada em A/m^2 .

2.2.3 Tensão de Circuito Aberto (V_{oc}) e Corrente de Curto Circuito (I_{sc})

Quando os materiais (eletrodo e estruturas moleculares) são mantidos em contato ocorre um balanceamento de cargas entre os mesmos. Em outras palavras materiais de diferentes funções trabalho deve atingir o equilíbrio de cargas [01]. Teoricamente este comportamento se deve ao fato de existir um nivelamento de energia de Fermi dos eletrodos com o campo elétrico criado no interior do dispositivo (Figura 17-a). Em um dispositivo de iluminação, após a dissociação de éxciton, as cargas são transportadas aos eletrodos seguindo o campo interno que aumenta a energia (potencial químico) do eletrodo de menor função trabalho e diminui a energia de Fermi do eletrodo com maior função trabalho. Atingindo a condição de banda plana, originando uma diferença de potencial chama “tensão de circuito aberto” (V_{oc}) (Figura 17-b). A tensão (V_{oc}) pode ser obtida da caracterização ($J \times V$) de um dispositivo sob iluminação quando a corrente é igual a zero.

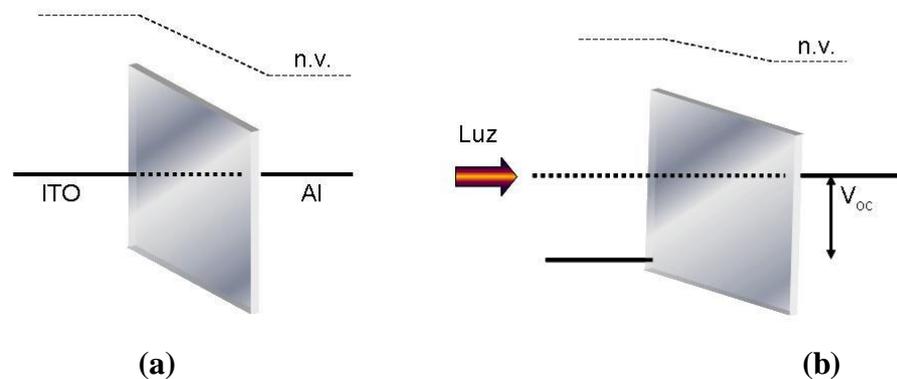


Figura 17 – Diagrama esquemático de um nanodispositivo fotovoltaico ITO/polímero/Al, com alinhamento de Fermi (a) onde $V_{apl} = 0$, sob iluminação em (b) a tensão do circuito aberto é aproximadamente igual ao valor do potencial de *built-in* em temperatura ambiente. Onde n.v. são os níveis de vácuo. ITO é uma variação com dopagem de índio do Óxido de Estânio, geralmente utilizado como eletrodo em dispositivos nanoestruturados [04].

Em baixas temperaturas a iluminação pode ocasionar a condição de banda plana e a tensão de circuito aberto será igual ao potencial de *built-in* (V_{bi}). Este potencial é definido pela diferença da função trabalho entre os eletrodos, isto é, o potencial intrínseco do dispositivo. Em temperatura ambiente as condições para temperaturas baixas não é totalmente atingida, de modo que são necessárias correções nos valores de V_{oc} para que possa obter V_{bi} . Concluimos

que o valor máximo de corrente elétrica que pode atravessar o nanodispositivo sob iluminação é quando não temos tensão externa, esta corrente é determinada pela corrente de curto circuito I_{sc} . A densidade de corrente de curto circuito J_{sc} é o valor de fotocorrente sem tensão aplicada, ou seja, a quantidade resultante do campo interno criado pelos eletrodos e as propriedades de transporte do material [01]. À medida que se aplica tensão direta ao nanodispositivo ocorrerá a situação onde o potencial aplicado irá igualar-se ao potencial de *built-in* (V_{bi}) e a condição de banda volta a ser plana. A Figura 18 representa os níveis de energia para os materiais, a linha tracejada representa o nível de vácuo (n.v.). Onde se considera a energia igual a zero.

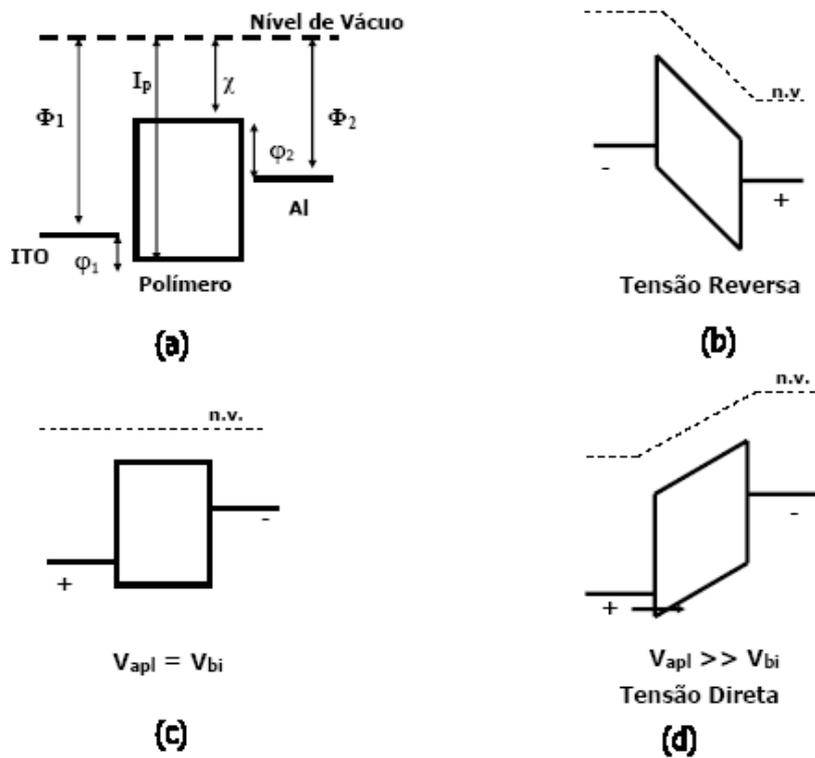


Figura 18 – Ilustração do diagrama de bandas para um dispositivo onde os eletrodos são neste exemplo o ITO e Al e a camada ativa é composta por um polímero semiconductor. (a) representa os materiais antes do contato, (b) temos a tensão reversa aplicada, diodo retificador, (c) a tensão é diretamente aplicada igual ao potencial de *built-in*, (d) com o aumento da polarização origina corrente elétrica em tensão direta. Onde Φ_1/Φ_2 são as funções trabalho dos eletrodos, I_p potencial de ionização, χ é a afinidade eletrônica do polímero e ϕ_1/ϕ_2 altura de barreira para projeção de buracos e elétrons.

A criação de éxcitons pela absorção de luz (buracos no nível HOMO e elétrons no nível LUMO) e posteriormente dissociação, o campo elétrico interno à camada fotoativa irá favorecer o transporte das cargas aos eletrodos, gerando a fotocorrente, como ilustra a Figura 20.

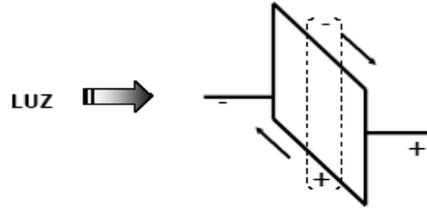


Figura 19 – Representação esquemática do comportamento de banda que mostra a geração da fotocorrente sob iluminação e em tensão reversa aplicada.

2.2.4 Fator de Preenchimento (FF) e Eficiência de Conversão de Potência (η)

Um dos interesses da aplicação de um dispositivo fotovoltaico é a potência elétrica extraída de um sistema e a quantidade analisada é a eficiência de conversão de potência (η) que é a razão entre a potência elétrica máxima gerada pela célula (P) e a potência de luz incidente (P_{in}). Neste caso, é necessário que o dispositivo nanoestruturado apresente valores razoáveis de tensão de circuito aberto (V_{oc}) e densidade de corrente de curto circuito (J_{sc}). O fator de preenchimento FF é a quantidade máxima de energia elétrica extraída da célula. É a razão entre potência máxima fornecida pelo dispositivo e a potência nominal do mesmo. Onde FF é dado por [01],

$$FF = \frac{(JV)_{\max}}{J_{sc}V_{oc}} \quad (1.4)$$

onde J e V são os valores para a densidade de corrente e tensão aplicada no dispositivo. Para o cálculo da eficiência de conversão de potência temos,

$$\eta = \frac{P}{P_n} = \frac{(JV)_{\max}}{I_o} \quad (1.5)$$

onde I_o é a intensidade de luz incidente no dispositivo. Que podemos expressar em termos de FF, assim a expressão para η será igual,

$$\eta = FF \frac{J_{sc}V_{oc}}{I_o} \quad (1.6)$$

2.2.5 Densidade de Corrente Elétrica \times Tensão ($\mathbf{J} \times \mathbf{V}$)

A caracterização “opto-elétrica” de nanodispositivos pode ser feita através do estudo das curvas de densidade de corrente elétrica versus a tensão ($\mathbf{J} \times \mathbf{V}$) aplicada sob o material de amostra. As medidas são feitas no escuro (iluminação monocromática) e sob luz branca. Tais curvas (Figura 20) permitem identificar parâmetros importantes como (\mathbf{J}_{sc}), tensão de circuito aberto (\mathbf{V}_{oc}) e eficiência de conversão η , além de características de injeção e transporte de cargas no material de amostra [24].

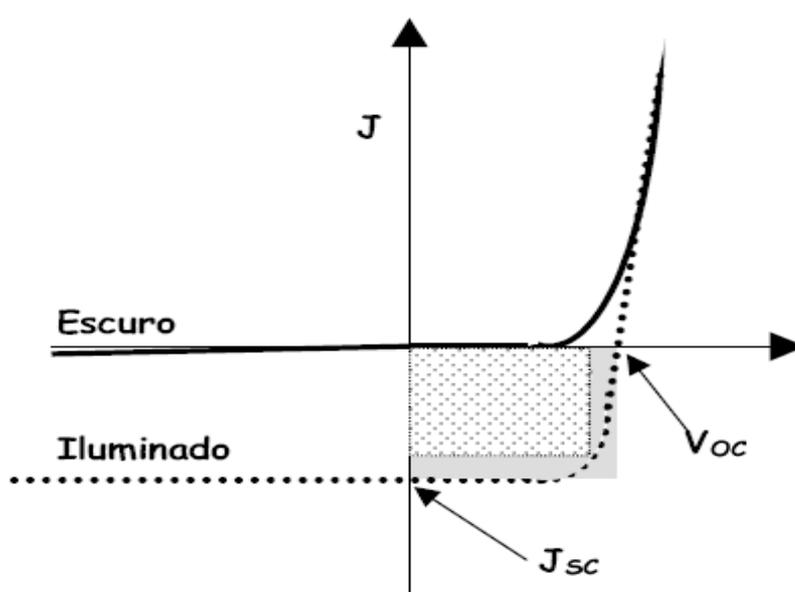


Figura 20 – Curva característica $\mathbf{J} \times \mathbf{V}$ de um nanodispositivo fotovoltaico orgânico, sob iluminação a curva é baixada pela corrente de curto circuito e no escuro a curva recebe o nome de *retificadora*

A tensão de circuito aberto (\mathbf{V}_{oc}) e (\mathbf{J}_{sc}) estão representadas sob a curva iluminada, é possível observar uma clara assimetria em relação os primeiro e segundo quadrantes do plano do gráfico ($\mathbf{J} \times \mathbf{V}$) para a corrente no escuro, esta assimetria é característica do comportamento de diodos com eletrodos de diferentes funções trabalho cuja curva recebe o nome de “retificadora”. Na Figura 20, o fator FF é dado pela razão entre as áreas do retângulo menor (máximo de energia fornecida pelo dispositivo nanoestruturado) pela área maior (potência ideal ou nominal do dispositivo). A Figura 21 representa esquematicamente o método de obtenção da curva ($\mathbf{J} \times \mathbf{V}$) onde o circuito montado possibilita verificar a corrente e tensão aplicados sob a amostra.

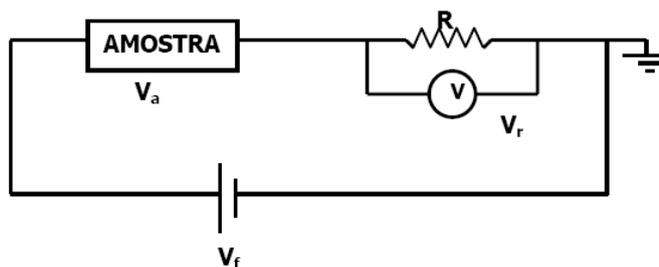


Figura 21 – Esquema do circuito elétrico para medidas $J \times V$. V_a , é a tensão aplicada sob a amostra dessa forma é possível através do circuito verificar o valor da corrente elétrica conhecido o valor de R .

Um resistor (R) está ligado em serie com o material de amostra, sobre ele é medido a queda de tensão através de um voltímetro V_r associado paralelamente a este, que corresponde à tensão da fonte aplicada V_f . De modo que V_a , tensão aplicada sobre a amostra, será dado pela diferença entre $V_r - V_f$. Sendo assim, o valor da corrente elétrica que atravessa a amostra pode ser facilmente demonstrado dividindo V_r pelo valor conhecido de R . E ainda podemos obter J pela divisão da corrente elétrica pela área ativa do nanodispositivo. Um computador associado ao equipamento é programado para receber informações sobre os valores de tensão da fonte e fornecer dados da tensão no resistor. Dessa maneira, é feito o tratamento de dados para obter as curvas $J \times V$, onde V são os valores de V_a .

2.2.6 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A menor distância que nossos olhos podem observar é na ordem de aproximadamente 0,1 mm a 0,2 mm, que dependem da qualidade da visão e da iluminação adequada. Esta menor distância é denominada de resolução, de modo que qualquer instrumento que revele detalhes abaixo desse limite pode ser chamado de microscópio. A resolução é dada pela equação [12],

$$R = 0,61 \frac{\lambda}{n(\text{sen}\alpha)} \quad (1.7)$$

onde R é o poder de resolução, λ comprimento da luz, n o índice de refração das lentes, $n(\text{sen}\alpha)$ a quantidade de luz incidente nas lentes do microscópio. O poder de resolução de um bom microscópio fica em torno de 0,25 μm ou 250 nm, que corresponde 1000 vezes o diâmetro de um átomo. Em microscopia eletrônica a luz visível é substituída por feixes de elétrons [25], devido ao comportamento dual da luz, o elétron possa se comportar como ondas que apresentam comprimento de onda λ menor que o da luz visível, sendo assim a

microscopia eletrônica tem maior poder de resolução quando comparada a microscopia de luz.

Há três tipos básicos de microscópios eletrônicos ou nanoscópicos com fundamentais diferenças no uso. No microscópio eletrônico de varredura (MEV), por exemplo, o feixe de elétrons de 2 mm a 3 mm que varrem e penetram a superfície da amostra produzindo diferentes sinais como, elétrons secundários (*ES*) (menor que 50 eV) , elétrons retroespalhados, Auger, etc. Estes elétrons são capturados por detectores sensíveis que marcam a posição do feixe permitindo obter informações topográficas, descrição superficial precisas com boa resolução. Os *ES* provenientes da amostra são detectados e processados por equipamentos computacionais que utilizam softwares específicos para traduzirem as informações, sinais que geram uma série de *pixels* que são visualizados através de um monitor assim são obtidos imagens que caracterizam a topografia das amostras. Elétrons retroespalhados são de alta energia (> 50eV), são utilizados para mostrar diferentes elementos presentes em amostras de nanoestruturas. Os elétrons Auger são elétrons de baixa energia capazes de informar a natureza química das amostras. Na Figura 22 temos a caracterização de um colóide (gel) de sílica através da técnica de MEV, onde podemos visualizar a composição da rede tridimensional bem como os diâmetros dos poros presentes no material.

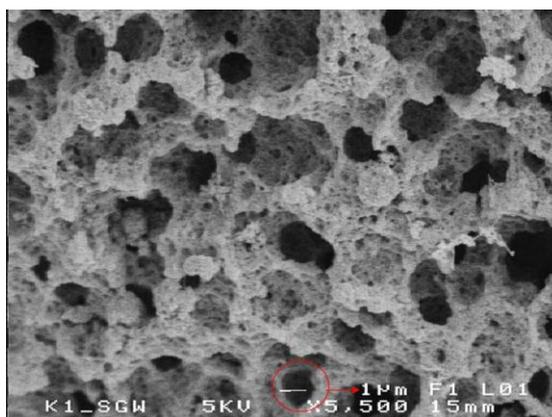


Figura 22 – Caracterização de MEV. Amostra coloidal, os interstícios escuros da amostra caracterizam os poros com diâmetros de 1µm, descrição superficial da amostra, as regiões mais claras são “paredes” auto-sustentáveis que formam a rede tridimensional, volume do colóide. [<http://fb6www.upb.de/ag/ag-greulich/sic-porous.html>].

Com a evolução das técnicas e aprimoramento dos equipamentos a técnica de AFM (*Atomic Force Microscopy*), é uma técnica de origem dos SPM, diante das limitações que as técnicas antecessoras ao AFM apresentavam esta se destacou com grande relevância no estudo da nanociência e nanotecnologia de novos materiais [26]. As vantagens de caracterização morfológicas por AFM comparado as microscopias eletrônicas condicionado

ao custo são: a) maior resolução (3-D) sem necessidade de recobrimento condutivo, b) não exige métodos específicos de preparação da amostra, permitindo a análise direta da rugosidade da amostra, c) permite medir a espessura de filmes ultrafinos sobre substratos, d) análise por fractal, e) diferencia fases com diferentes viscoelasticidades, f) análise propriedades mecânicas em escala nanométrica, g) análise de amostras em meio líquidos. Estruturas (3-D) podem ser obtidas pelo modo de detecção de forças repulsivas, permitindo assim análises quantitativas de volume e profundidade de nanossistemas. A Tabela 1 mostra a comparação entre as diferentes características do MEV e AFM.

Tabela 1 – Comparação entre as diferentes características do microscópio de varredura eletrônico (MEV) e microscópio de força atômica (AFM). Tabela modificada do texto original [05].

Principais diferenças entre MEV e AFM		
Características	MEV	AFM
Meio de operação	Vácuo	Ambiente, líquido, vácuo
Profundidade do campo	Grande	Médio
Profundidade do foco	Pequeno	Pequeno
Resolução x, y	5 nm	0,1 – 1,0 nm
Resolução z	Não determina	0,01 nm
Faixa de aumento de imagem*	10-10 ⁶	500 - 10 ⁸
Processos de preparação da amostra a ser analisada	Secagem e recobrimento condutor	Nenhuma
Amostra	Superfície não carregada e deve suportar vácuo	Não deve conter variações muito grandes de altura

A Figura 23 representa esquematicamente o funcionamento de um AFM, que produz imagens da superfície posicionando um sensor de forças de alta resolução próximo à superfície da amostra.

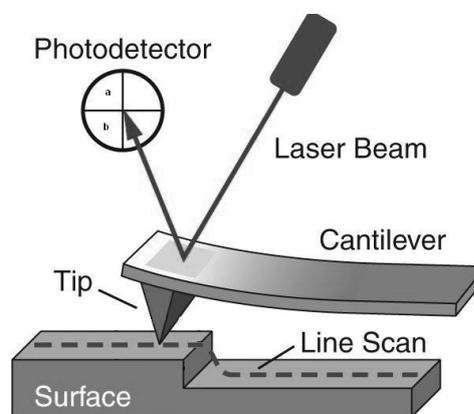


Figura 23 – Esquema ilustrativo do funcionamento de um equipamento AFM operando em modo contato. site [www.shimadzu.com].

O sensor de força é composto por uma sonda finíssima (ponteira) de 100Å de diâmetro sobre a extremidade livre de uma mola microscópica triangular de haste flexível, denominado *cantilever*, de cerca de 100 a 500 μm de comprimento, geralmente o sistema microeletromecânico (*cantilever*) é constituído de silício, nitreto de silício e polímeros, possuem comumente 0,5 a 5 micrômetros de espessura. Conforme a amostra se desloca em relação à ponteira, variações topográficas da superfície resultam em deflexões no *cantilever*. As vibrações verticais da haste flexível são detectadas por um feixe de laser, que incide sobre a superfície superior do *cantilever*, a reflexão do laser é redirecionada a um detector composto por dois fotodetectores (a – b). A variação no sinal do laser refletido, para cima ou para baixo, modifica o potencial produzido nos fotodetectores, cuja diferença de potencial entre a e b é transmitida através de informações binárias para um computador permitindo que toda a área varrida seja mapeada. A ponteira localizada na extremidade da haste é responsável pelo “contato físico” com a amostra, em detalhes a Figura 24 mostra respectivamente uma haste de 125 μm de comprimento, acoplada a este uma ponteira de nitreto de silício de 10 μm.

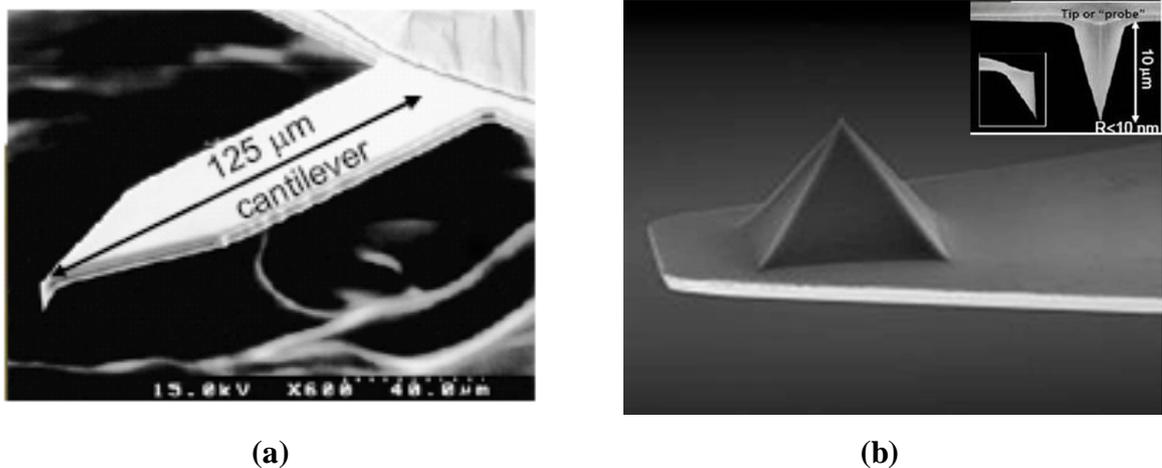


Figura 24 – Microscopia eletrônica de uma haste de nitreto de silício de 125 μm de comprimento (a), a ponta de prova em (b) tem comprimento de cerca de 10 μm e raio ($R < 10\mu\text{m}$). site [www.azonano.com].

Nesta técnica é necessário conhecer duas equações para entender o comportamento do sistema microeletromecânico. A primeira equação relaciona a deflexão δ sofrida pela haste e a tensão σ , conhecida por equação de Stoney, dado por [26],

$$\delta = \frac{3\sigma(1-\nu)}{E} \left(\frac{L}{t} \right)^3 \quad (1.8)$$

onde ν é raio de Poisson, E é o módulo de Young, L é o comprimento de onda do feixe de elétrons e t é a espessura do *cantilever*. A segunda equação é expressa em função da constante de mola k , das dimensões da haste [26],

$$k = \frac{F}{\delta} = \frac{E\omega t^3}{4L^3} \quad (1.9)$$

onde F é a força (atrativa ou repulsiva) e w é a largura do *cantilever*.

A haste deve possuir um baixo valor de constante de mola, em outras palavras, menor que a constante de mola efetiva (K_{ef}), que mantém os átomos juntos na amostra. Este valor aproximado para (K_{ef}), para interações interatômicas em sólidos pode ser calculado através da seguinte relação [26],

$$K_{ef(at)} = \varpi_{(at)}^2 \cdot m_{(at)} = 10Nm^{-1} \quad (1.10)$$

onde $\varpi_{(at)}$ é a frequência vibracional atômica de $\approx 10^{13} Hz$, $m_{(at)}$ é a massa do átomo de $\approx 10^{-25} Kg$. A constante de mola ainda pode ser expressa através da frequência ressonante w_o , descrita pela equação do oscilador harmônico onde $w_o = \sqrt{\frac{k}{m}}$.

Devido à técnica de AFM não necessitar de condução elétrica para análise de superfícies, e não limitar-se apenas à obtenção de imagens, mas também permitira análise da força de interação e propriedades físico-químicas em escala nanométrica, se fazem presente no estudo de diferentes tipos de materiais. No entanto, é importante conhecer os *modos de operação* desta técnica, que relaciona os tipos de força envolvidos e as medidas a serem analisadas. O princípio fundamental do AFM baseia-se na repulsão e/ou atração, conhecidos como regime de trabalho DC e AC, respectivamente. Onde DC e AC estão relacionados ao regime de força entre a superfície da amostra e a ponteira do sistema microeletromecânico.

Se tomarmos dois átomos eletricamente neutros e livres de efeitos magnéticos, distantes em unidades de Å a principal força observada entre eles são forças atrativas, à medida que reduzimos a distância de separação entre dois átomos as forças que passam governar o sistema serão do tipo repulsiva, que modo que estas interações são denominadas de forças *Van der Waals*. Estas interações podem claramente se expressar através do potencial de Lennard-Jones (LJ), haja vista o modelo de um componente atrativo associado a um

comportamento de um caroço repulsivo entre as amostras e a ponteira do AFM. Assim o potencial (LJ) é expresso por [27],

$$V(r) = q \left\{ \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right\} \quad (1.11)$$

onde r é a distância entre os átomos q e σ são constantes. O mínimo para este potencial ocorre em $r_{min} = 2^{1/6} \sigma$. Quando simplificamos a escolha pela unidade $r = 1$ para a distância o potencial será dado em um valor mínimo, assim podemos reescrever (1.11),

$$V(r) = q \left\{ \left(\frac{1}{r^{12}} \right) - \left(\frac{2}{r^6} \right) \right\} \quad (1.12)$$

Este comportamento de valor mínimo para o potencial é descrito no Gráfico 1, associado aos *modos de operação* do AFM. Médiante a este valor para o potencial, o cálculo da força se torna simples, assim temos,

$$F(r) = -\frac{dV}{dr} = 12q \left\{ \frac{1}{r^{14}} - \frac{1}{r^8} \right\} r \quad (1.13)$$

Como mostra a Figura 25, o potencial decresce rapidamente a zero para distâncias maiores que $r = 2.5$. A força é atrativa após $r = 1$ chegando a seu valor máximo em $r = 1.11$.

Desta forma o comportamento dessa curva depende de vários parâmetros e estados como, ii) material de que foi construída a ponteira de prova e sua funcionalização, ii) tipo de superfície e materiais adsorvidos, iii) meio que estão à amostra e a ponteira. Que determinam os modos de operação, microscopia pelo modo contato (DC), modo não-contato (AC) e contato intermitentes [12].

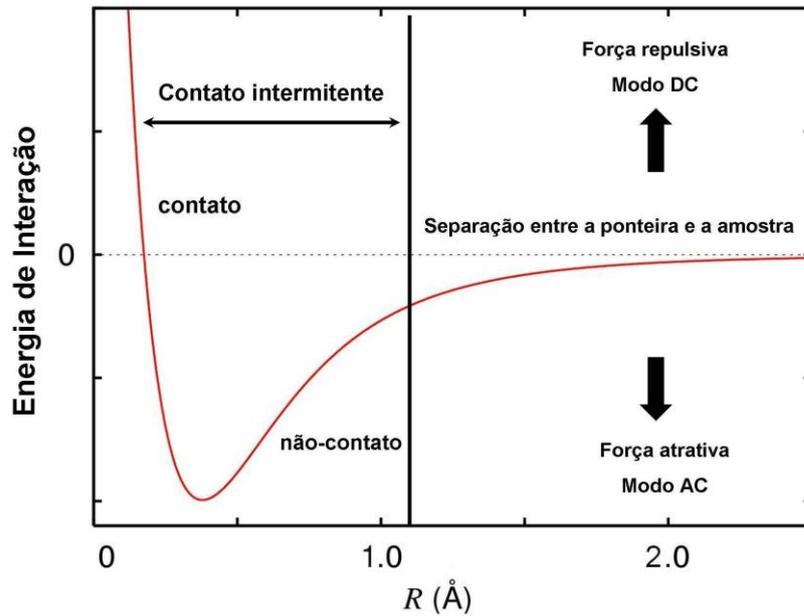


Figura 25 – Gráfico representa o potencial (LJ) para $q = 1$, associado aos modos de operação AFM, o decréscimo do potencial tende a zero para distâncias maiores que $R = 2.5$. A curva de energia por R também indica a separação entre a ponteira e a superfície da amostra, de forma que forças atrativas condicionam o modo de operação AC, forças repulsivas estão relacionadas ao modo DC, e o intermédio dos modos está relacionado ao modo *tapping mode*.

No modo (DC) a força exercida pela ponta de prova do AFM é calculada multiplicando-se a deflexão da haste pela sua constante de mola,

$$F = -K \cdot Z \quad (1.14)$$

onde F é a força em Newton (N), K é a constante de mola (N/m) e Z (m) é o valor da deflexão da haste. A constante de mola da haste é determinada pelas propriedades geométrica (comprimento, largura e espessura) e pelo módulo elástico do material (Equação 1.14).

A técnica (AC) considera em sua análise níveis de interação de força que se baseiam na separação da ponteira em relação à amostra (Figura 25) em torno de 10 a 100 nm. Neste caso o modo de funcionamento ao invés de medir as deflexões, quase-estática, a haste é submetida a vibrações de aproximadamente sua frequência de ressonância. A força total entre a ponteira e a amostra no regime AC geralmente está em torno de 10^{-12} N. Este método também é sensível a um gradiente de força $F' = \delta F / \delta z$, que resultará na mudança da constante de mola efetiva da mola,

$$K_{eff} = K - F' \quad (1.15)$$

onde K é a constante de mola da haste livre da interação de força superfície-ponteira. Em meio ambiente o mínimo valor detectável pelo gradiente de força é da ordem de 10^{-4} a 10^{-5} N/m. O modo intermitente (*quase non-contact* ou *tapping mode*), utilizado em nosso estudo é similar ao regime (AC), ou seja, o sistema microeletromecânico vibra próximo à sua frequência ressonante, por outro lado é colocado próximo a amostra. A ponteira oscila com amplitude que varia entre 20 nm e 100 nm, tocando levemente a amostra por um curto período do tempo total da vibração, com uma frequência de oscilação vertical entre 50.000 e 500.000 vezes por segundo. Comparado ao modo (AC) é uma técnica mais efetiva, pois realiza imagens de grandes áreas, que podem incluir maiores variações na topografia da amostra. Vale ressaltar que novas técnicas de obtenção de imagens estão sendo desenvolvidas tais como, *modo de força elétrica, força magnética e térmica*, de modo que novas fronteiras devam ser alcançadas abrindo um novo leque de estudos de superfícies de nanoestruturas [01,12].

Referências

- [01] C.D. Canestraro, *Influência de Nanotubos de Carbono em Camadas Ativas de Dispositivos Fotodetectores Orgânicos*. Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná, 2004.
- [02] P.N. Prasad, D.J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optics Effects in Molecules and Polymers*, Editora Wiley, New York, 1991.
- [03] L.L. Hench, J.K. West, *Chem. Rev.*, **90**, 33-72, 1990.
- [04] J. Wen, G.L. Wilkes, *Chem. Mat.*, **8**, 1667-1681, 1996.
- [05] A. Galembeck, *J. Braz. Chem. Soc.*, **14**, 926-930, 2003.
- [06] F. Chaumel, H. Jiang, A. Kakkar, *Chem. Mat.*, **13**, 3389-3395, 2001.
- [07] T.M.H. Costa, H.S. Hoffmann, E.V. Benvenutti, V. Stefani, M.R. Gallas, *Opt. Mat.*, **27**, 1819-1824, 2005.
- [08] Q. Kou, I. Yesilyurt, Y. Chen, *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 091101 (1-3), 2006.
- [09] I.T. Weber, E.R. Leite, E. Longo, J.A. Varela, *Cerâmica*, **46**, 156-159, 2000.
- [10] J-R. Gong, L-J. Wan, S-B. Lei, C-L. Bai, X-H. Zhang, S-T. Lee, *J. Phys. Chem. B*, **109**, 1675-1682, 2005.
- [11] X. Niu, W. Du, W. Du, *Sens. Act. B*, **99**, 399-404, 2004.
- [12] N. Durán, L.H.C. Mattoso, P.C. de Moraes, *Nanotecnologia: Introdução, Preparação e Caracterização de Nanomateriais e Exemplos de Aplicação*, Editora Artliber, São Paulo, 2006.
- [13] J. Livage, T. Coradin, C. Roux, *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, R673-R691, 2001.
- [14] K. Coutinho, S. Canuto, *J. Mol. Struc.*, **632**, 235-246, 2003.
- [15] A. Galembeck, S.B.B. Silva, J.P.S. Silva, J. Del Nero, *Opt. Mat.*, **24**, 637-641, 2004.
- [16] A. Galembeck, S.B.C. Silva, J.A.P. Silva, J. Del Nero, *Mat. Res.*, **6**, 335-340, 2003.
- [17] A. Galembeck, M. Amorim, H. Bazin, G. Mathis, C.D. Donega, G.F. De Sá, S. Alves, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **374**, 267-274, 2002.
- [18] T. Keeling-Tuker, J.D. Brennan, *Chem. Mat.*, **13**, 3331-3350, 2001.
- [19] D.A. Loy, K. J. Shea, *Chem. Rev.*, **95**, 1431-1442, 1995.
- [20] Conceitos Básicos. Disponível em : < <http://www.ifi.unicamp.br/~accosta/conceitos> > . 05/2006.
- [21] Espectroscopia UV/Visível. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_UV/vis>.05/2006

- [22] Espectroscopia Eletrônica de Emissão. Disponível em: <<http://www.chemkeys.com>>. Acesso em: 15/05/2006.
- [23] F.M. Nodari, ***Propriedade Opto-Elétricas de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos em Bicamadas***, Dissertação de Mestrado, Pós-Graduação em Engenharia, Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, 2005.
- [25] *Microscopia de Força Atômica*. Disponível em: <<http://www.idg.com.br>> . 05/2006.
- [26] G. Binnig, C.F. Quate, Ch. Gerber, *Phys.Rev.Lett.*, **56**, 930-933, 1986.
- [27] C. Scherer, ***Métodos Computacionais da Física***, Ed. Livraria da Física, São Paulo, 2005.

Capítulo 3 – Metodologia Teórica

3.1 Métodos Teóricos

Por volta de 1940, os avanços tecnológicos deram espaço aos primeiros computadores, que possuíam apenas dois níveis de linguagem de programação: o nível de linguagem de máquina, no qual toda a programação era feita, e o nível da lógica digital, onde os programas eram efetivamente executados. Hoje o aprimoramento das linguagens computacionais facilita o desenvolvimento de programas científicos, muitos dos quais, desenvolvidos especificamente para a resolução de problemas baseados em cálculos matemáticos avançados, que são ferramentas fundamentais para a explicação de conceitos físicos, químicos, bioquímicos, bem como solução de problemas relacionados à Engenharia de Telecomunicações associadas às subáreas de Nanoeletrônica, Nanofotônica, etc. Neste capítulo apresentaremos o conjunto metodológico desenvolvido para o estudo de sistemas nanoestruturados onde as propriedades físicas foram analisadas a nível teórico em detrimento as análises empíricas. Estas propriedades são usualmente retratadas por programas científicos, baseados e desenvolvidos a partir dos conceitos e definições dos postulados da mecânica clássica e da mecânica quântica. Como os programas que incluem o pacote MOPAC [01], Gaussian 98 [02] que são frequentemente utilizados. Recentemente os métodos de simulação computacional como Dinâmica molecular (DM), métodos estocásticos Monte Carlo (MC) vêm tomando as várias vertentes científicas, como eletrônica molecular, fotônica, biotecnologia etc. Sendo que o método de simulação (MC) permite prever propriedades físicas, químicas a partir da interação entre soluto-solvente que são tomados a partir das médias de convergência dos sistemas análise feita com base em técnicas de amostragem. Programas baseados neste modelo são freqüentemente encontrados na literatura, como o programa DICE [03]. Estes programas têm como principais objetivos, a solução de problemas que envolvem um grande número de equações, a exemplo, a teoria de orbitais moleculares, que objetiva resolver a equação de Schrödinger por métodos aproximativos. Iniciaremos

nossas discussões a cerca da teoria de Hartree-Fock (HF), uma abordagem que reúne os conhecimentos de mecânica quântica e mecânica clássica, para explicar o comportamento de átomos multieletrônicos, assim como sistemas interagentes e conseqüentemente encontrar as soluções ou aproximações que melhor se enquadram em nossos objetivos.

3.1.1 Aproximação Hartree-Fock

De acordo com a mecânica clássica a energia E de um sistema de partículas interagentes é a soma das funções energia cinética e energia potencial.

$$E = T + V \quad (3.01)$$

Schrödinger propôs que a melhor forma de descrever a função de onda de uma partícula era transformar as funções clássicas de energia cinética e potencial em operadores lineares \hat{T} e \hat{V} , reescrevendo (3.01), temos,

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.02)$$

A autofunção de \hat{H} , denominadas função de onda, descreve o comportamento de todas as partículas de um sistema que se encontram sob influência de um campo de forças especificado pelo operador de energia potencial \hat{V} . Para sistemas constituídos por M núcleos e N elétrons o operador Hamiltoniano \hat{H} assume a forma que considera todas as interações entre as partículas, dado em unidades atômicas:

$$\hat{H} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{|\vec{r}_{iA}|} + \sum_{A=1}^M \sum_{A<B}^M \frac{Z_A Z_B}{|\vec{R}_{AB}|} + \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N \frac{1}{|\vec{r}_{ij}|} \quad (3.03)$$

onde r_i ($i= 1, \dots, N$) e R_A ($A = 1, \dots, M$), descrevem o vetor posição dos elétrons e núcleos, respectivamente. Assim detalhadamente cada termo de (3.03), corresponde à energia cinética dos elétrons, a energia cinética dos núcleos, a atração Coulombiana entre elétrons e núcleos, os dois últimos termos são referentes à repulsão Coulombiana entre núcleos e repulsão coulombiana entre elétrons, respectivamente. Nosso interesse concentra-se em explicar e descrever os movimentos puramente eletrônicos, que podemos explicar a partir da

aproximação de Born-Oppenheimer [04], que consiste em dividir o hamiltoniano do sistema separando o movimento nuclear do movimento eletrônico. Portanto na (3.03) o segundo termo pode ser desprezado, enquanto que o penúltimo termo que se refere à repulsão entre os núcleos é considerado constante, dessa forma temos,

$$\hat{H}_{\text{elec}} = -\sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{i>j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.04)$$

Assim podemos fazer a separação da equação Schrödinger em duas funções uma devido ao núcleo e outra devido ao comportamento eletrônico, de modo que \hat{H}_{elec} é dado pela equação,

$$\hat{H}_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}} = E_{\text{elec}} \Phi_{\text{elec}} \quad (3.05)$$

As soluções para esta equação correspondem à aproximação considerada para (3.04), onde se admitiram que os elétrons movem-se com maior rapidez que os núcleos.

Embora existam várias formas de tratar a parte eletrônica, neste trabalho consideramos a aproximação de Hartree-Fock, que consiste em descrever o estado fundamental do sistema através de um único determinante de Slater,

$$\phi(\vec{\chi}_1, \vec{\chi}_2, \dots, \vec{\chi}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{vmatrix} \chi_i(\vec{x}_1) & \chi_j(\vec{x}_1) & \dots & \chi_k(\vec{x}_1) \\ \chi_i(\vec{x}_2) & \chi_j(\vec{x}_2) & \dots & \chi_k(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\vec{x}_N) & \chi_j(\vec{x}_N) & \dots & \chi_k(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (3.06)$$

ou ainda

$$|\phi_o\rangle = |\chi_1 \chi_2 \dots \chi_N\rangle. \quad (3.07)$$

em (3.06), $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é o fator de normalização. O determinante de Slater é uma combinação linear dos operadores de Hartree que satisfazem a equação de Schrödinger (3.02) sendo esta a forma mais simples dentre as aproximações que melhor descrever a função de onda Ψ de forma a satisfazer o princípio de Exclusão de Pauli. As funções $\chi_a(1)$ estão associadas aos estados eletrônicos, sendo que são funções compostas por uma parte espacial de orbitais

moleculares e por uma parte de Spin, que são determinadas pelas equações de Hartree-Fock, dadas por:

$$h(1)\chi_a(1) + \sum_{b \neq a}^N \left[\int d\bar{x}_2 \frac{|\chi_b(2)|^2}{r_{1,2}} \right] \chi_a(1) - \sum_{b \neq a}^N \left[\int d\bar{x}_2 \frac{\chi_b^*(2)\chi_a(2)}{r_{1,2}} \right] \chi_b(1) \quad (3.08)$$

onde o termo,

$$h(1) = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1,2}}, \quad A = 1, \dots, M \quad (3.09)$$

representa respectivamente a energia cinética e interação com os íons de apenas uma partícula. Os demais termos de (3.08) estão associados às interações elétron-elétron. A partir de algumas considerações feitas para o cálculo dos termos de dois corpos é obtida uma equação de autovalores que reescreve (3.08). Entretanto é necessário definirmos os operadores de Coulomb e de Troca, que verificamos a partir de (3.08) respectivamente, temos [04],

$$j_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\bar{x}_2 \frac{X_b^*(2)X_b(2)}{r_{1,2}} \right] \chi_a(1) \quad (3.10)$$

$$k_b(1)\chi_a(1) = \left[\int d\bar{x}_2 \frac{X_b^*(2)X_a(2)}{r_{1,2}} \right] \chi_b(1) \quad (3.11)$$

Fisicamente o operador de Coulomb representa o potencial local médio entre duas densidades de carga, enquanto que o operador de troca não possui uma interpretação física como j_b . Este está relacionado às alterações que ocorrem com as energias quando estão associadas aos efeitos de correlação entre spin [04]. Desta forma substituindo os termos acima em (3.08), obtemos uma equação de autovalores dada por:

$$\left[h(1) + \left(\sum_{b \neq a} j_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1) \right) \right] \chi_a(1) = \varepsilon_a \chi_a(1) \quad (3.12)$$

onde o termo entre $\sum_{b \neq a} j_b(1) - \sum_{b \neq a} K_b(1)$ através de (3.08), verificamos que é uma quantidade nula [04,05]. Introduzindo estas considerações em (3.08) a restrição sobre o somatório é eliminada, logo a equação de Hartree-Fock pode ser reescrita sob a forma,

$$f(1)\chi_a(1) = \left[h(1) + \sum_b^N (j_b(1) - K_b(1)) \right] \chi_a(1) = \epsilon_a \chi_a(1) \quad (3.13)$$

onde $f(1)$ é o Operador de Fock. Embora o operador de Fock dependa das funções $\chi_a(1)$ de forma que a resolução de (3.12) seja autoconsistente, o operador de troca é um termo não local.

3.2 Métodos Semiempíricos: AM1, PM3, ZINDO/S -CI, HS, HE.

Para se determinar a energia e a função de onda do estado fundamental de um sistema através de métodos Ab Initio, ou de primeiros princípios é envolvido um grande número de integrais de dois corpos ($\mu\nu|\lambda\sigma$), que trazem um alto custo computacional, para sistemas moleculares grandes. Para contornar essas dificuldades, foram feitas várias aproximações e parametrizações subseqüentes, que determinam os elementos da matriz de Fock. Assim introduziu-se à teoria de orbital molecular os métodos Semiempíricos, cuja importância está relacionada à capacidade de prever as propriedades físicas, químicas de um sistema, respondendo satisfatoriamente aos parâmetros experimentais a serem avaliados, são mais rápidos se comparados aos métodos Ab Initio são mais viáveis se aplicados a sistemas constituídos por muitos átomos. Alguns dos métodos semiempíricos aproximativos mais utilizados baseados em mecânica quântica são AM1 (*Austin Method 1*) e PM3 (*Parametric Method 3*), baseados em parametrizações e reparametrizações a partir do método ZDO. A aproximação ZDO (*Zero Differential Overlap Approximation*) consiste em desprezar as sobreposições entre os orbitais atômicos, de modo a considerar apenas as integrais de dois corpos. O tratamento mais simples para os métodos semiempíricos é feito através do CNDO (*Complet Neglect of Differential Overlap*), onde os elétrons de valência do sistema são os mais estudados por ocuparem as camadas mais externas e por serem facilmente “arrancados” do átomo, permitindo assim a interação entre vários sistemas. Enquanto que os elétrons que ocupam as camadas mais internas são tratados como parte de um caroço rígido, que alteram o potencial nuclear no Hamiltoniano. O método CNDO utiliza a aproximação de Hartree-Fock

para resolver a equação de Schrödinger, justificando-se por considerar o overlap das funções de onda nulo, assim temos uma aproximação de recobrimento diferencial dado por,

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma} \quad (3.14)$$

onde $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ representa uma integral de repulsão entre dois elétrons, definida por:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) \equiv \iint d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1) \left(\frac{1}{r_{12}} \right) \phi_\lambda^*(2)\phi_\sigma(2) \quad (3.15)$$

Uma das aproximações utilizadas por este método é substituir a matriz de overlap,

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r}_1 \phi_\mu^*(1)\phi_\nu(1) \quad (3.16)$$

Pela matriz unitária nas equações de Roothaan-Hall FC=SCE, obtendo-se assim uma simplificação para esta equação,

$$FC = EC \quad (3.17)$$

A partir da introdução de (3.17) na equação que define os elementos da matriz de Fock, temos que,

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) \quad (3.18)$$

e quando $\mu \neq \nu$, temos

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu} (\mu\mu|\nu\nu) \quad (3.19)$$

O método semiempírico CNDO foi desenvolvido por Pople [06], sendo que neste método foram feitas algumas considerações: as integrais $(\mu\mu|\nu\nu)$ de (3.19) são integrais que dependem apenas dos átomos nos quais estão centrados os orbitais moleculares, independentemente da forma dos orbitais atômicos considerados, as funções ϕ_μ e ϕ_λ associadas as integrais pertencentes a átomos distintos (átomos A e B), são iguais a γ_{AB} , dessa forma

estabelecendo-se a invariância para a integral já mencionada; O termo dos elementos diagonais da matriz do caroço, $H_{\mu\mu}$, é fracionado em,

$$H_{\mu\mu} = \langle \mu | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A | \mu \rangle - \sum_{B \neq A} \langle \mu | V_B | \mu \rangle = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \quad (3.20)$$

onde $U_{\mu\mu}$ é um termo atômico e V_{AB} representa a interação do elétron no orbital ϕ_μ com o centro de outros átomos da molécula. Sendo que a quantidade $U_{\mu\mu}$ é referente ao n-ésimo orbital no átomo A e é a medida da energia do elétron descrito pela ϕ_μ no campo do caroço de seu próprio átomo [05], assim $U_{\mu\mu}$ terá valores diferentes para diferentes orbitais. Para os termos não diagonais temos,

$$\begin{aligned} H_{\mu\nu} &= 0 & \phi_\mu, \phi_\nu \in A \\ H_{\mu\nu} &= \beta_{AB} S_{\mu\nu} & \phi_\mu \in A, \phi_\nu \in B \end{aligned} \quad (3.21)$$

onde o termo β_{AB} é conhecido como integral de ressonância sendo o termo responsável pelo abaixamento de energia devido ao compartilhamento de elétrons no campo eletrostático de dois átomos, sendo ainda proporcional à integral de superposição e dependentes dos átomos (A e B a exemplo), em estudo [05]. A maior limitação desse método é a exclusão de integrais de *Exchange* ou *Troca* de um centro. Dessa forma, foram propostas duas parametrizações distintas para este método, que constituem os métodos semiempíricos CNDO/1 e CNDO/2. A parametrização CNDO/2 visa reduzir algumas deficiências dos cálculos através do CNDO/1, e compreende calcular as integrais de superposição $S_{\mu\nu}$, utilizando as fórmulas de Mulliken-Rieke- Orloff-Orloff [05, 07], bem como as integrais de troca (3.22) que são incluídas nos cálculos,

$$(\mu\nu|\mu\nu) = \int d\tau_1 d\tau_2 \phi_\mu^*(1) \phi_\mu^*(2) \frac{1}{r_{1,2}} \phi_\nu(1) \phi_\nu(2), \quad \phi_\mu, \phi_\nu \in A \quad (3.22)$$

Sendo assim podemos escrever os elementos da matriz de Fock como,

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\sigma}^A P_{\sigma\sigma} (\mu\mu|\sigma\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\mu\sigma) + \sum_{\lambda}^B P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) \quad (3.23)$$

para $\phi_\mu, \phi_\nu \in A$

$$F_{\mu\nu} = \frac{3}{2} P_{\mu\nu}(\mu\nu|\mu\nu) - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}(\mu\mu|\nu\nu) \quad (3.24)$$

e para $\phi_\mu \in A, \phi_\nu \in B$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} P_{\mu\nu}(\mu\mu|\nu\nu) \quad (3.25)$$

Assim caracteriza-se o método semiempírico INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*), que corrigi alguns dos problemas do CNDO, como as integrais de repulsão entre dois elétrons em um mesmo átomo que não são considerados iguais dependendo apenas dos orbitais envolvidos. Neste contexto é importante mencionar as parametrizações sugeridas ao método INDO. Del Bene e Jaffe [08] proporam uma parametrização espectroscópica com o objetivo de obter bons resultados para as transições eletrônicas [05], outra proposta foi sugerida por Ridley e Zerner, originando o método ZINDO/S (*Zerner-Intermediate Neglect of Differential Overlap/Spectroscopy*) que consiste em reproduzir o espectro UV-visível para sistemas orgânicos [09- 14]. Nesta parametrização se faz análises sobre os tipos de ligações, sendo assim, as ligações σ são consideradas mais fortes que as ligações π , em conseqüência disso as integrais de ressonância têm valores diferentes para cada tipo de ligação, e as integrais de repulsão coulombiana são calculadas de forma diferenciada para cada tipo de ligação entre os átomos. Neste caso, as integrais γ_{AB} são calculadas através da expressão de Mataga e Nishimoto [15,16],

$$\gamma_{AB} = \frac{f_\gamma}{\frac{2f_\gamma}{(\gamma_{AA} + \gamma_{BB})} + R_{AB}} \quad (3.26)$$

onde R_{AB} é a distância entre os átomos considerados (A e B), γ_{AA} e γ_{BB} são obtidos através da diferença entre o potencial de ionização e a afinidade eletrônica dos átomos A e B. f_γ assume o valor igual a 1.2 que é o valor que melhor reproduz o espectro da molécula de benzeno. Baseados na abordagem feita pelo método semiempírico INDO, uma série de novos trabalhos foram apresentados, como o método MINDO/3 (*Modified INDO/3*), proposto por Dewar [17], cujas modificações ajustam os parâmetros originais a um conjunto de dados experimentais. Conseqüentemente novas aproximações e reparametrizações foram aplicadas à teoria de orbital molecular, dando origem a novos métodos; o desprezo somente da sobreposição dos orbitais localizados em átomos diferentes, incluindo-se as integrais de repulsão elétron-elétron

e as integrais $(\mu\lambda|\nu\sigma)$, onde os pares de orbitais (ϕ_μ, ϕ_λ) e (ϕ_ν, ϕ_σ) estão localizados no mesmo átomo, descrevem os elementos da matriz de Fock como,

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} + \sum_{\sigma}^A P_{\sigma\sigma} (\mu\mu|\sigma\sigma) - \frac{1}{2} (\mu\sigma|\mu\sigma) + \sum_B \sum_{\lambda\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\mu|\lambda\sigma) \quad (3.27)$$

para $\phi_\mu, \phi_\nu \in A$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \frac{3}{2} P_{\mu\nu} (\mu\nu|\mu\nu) - \frac{1}{2} \sum_B \sum_{\lambda\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (3.28)$$

e para $\phi_\mu \in A, \phi_\nu \in B$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \sum_{\lambda}^A \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma} (\mu\lambda|\nu\sigma) \quad (3.29)$$

Esta abordagem caracteriza o tratamento feito pelo método NDDO (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*) [05], que é um variante do método CNDO cuja forma é menos aproximada se comparado ao INDO [05] tem um custo computacional maior, pois ocorre um aumento do número de integrais de dois centros neste método. Entretanto novas propostas foram feitas para o tratamento das integrais de repulsão elétron-elétron do NDDO, permitindo sequentemente reparametrizações que constituem o método MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) [18]. Embora os métodos MINDO e MNDO reproduzam resultados satisfatórios quanto às propriedades do estado fundamental de vários sistemas, ambos os métodos ainda apresentam algumas falhas quanto ao avanço da teoria de orbital molecular. Enquanto o MINDO não descreve corretamente sistemas heteroátomos, devido às aproximações decorrentes do INDO, o método MNDO não descreve de forma apropriada as ligações que envolvem átomos de hidrogênio [05]. De forma, que novas correções desenvolvidas por Dewar foram atribuídas ao MINDO, onde foram mantidas as demais parametrizações, com exceção a função que descreve a repulsão entre centros. Portanto, foi sugerida uma função do tipo gaussiana como ajuste ao MINDO desenvolvendo-se um novo método chamado AM1 [19]. E após uma terceira parametrização desenvolvida por Stewart, para o método MNDO originou-se o método PM3 [20]. Dentre os vários métodos desenvolvidos, este tem sido freqüentemente utilizado pela Física Teórica, Química Quântica, Tecnologia de novos materiais, com o objetivo de determinar as propriedades e o comportamento de diversos sistemas moleculares no estado fundamental. Outro método conhecido é Hückel Simples (HS) desenvolvido na década de 30, que consiste no tratamento

simples de nanoestruturas orgânicas simples de característica planar. É muito utilizado no estudo da energia de formação de sistemas supramoleculares, propriedades de transporte em polímeros, etc, ou seja, para sistemas com um número muito grande de átomos, onde se torna complexo o uso de outros métodos já mencionados, devido à limitação computacional. No caso de nanoestruturas orgânicas, este método é utilizado quando há distinção de orbitais com caráter σ e π , isto é, este método parte do princípio que para sistemas planares a interação entre os orbitais σ e π é muito fraca devido às diferenças entre suas simetrias. Por outro lado apenas os elétrons dos orbitais π são importantes no processo de condução. Neste método, todas as integrais de dois elétrons são negligenciadas, de modo que apenas as integrais de “primeiros vizinhos” são calculadas. Para o cálculo deste método o Hamiltoniano total é aproximado à soma de uma partícula [04, 05, 21], por:

$$H = \sum_{i=1}^N h_{eff}(i) \quad (3.30)$$

onde h_{eff} é determinado pelos elementos de matriz entre o conjunto dos orbitais atômicos ortonormais ($\langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle = \delta_{\mu\nu}, \mu, \nu = 1, \dots, N$). Desse modo, o operador de Fock (3.13) o termo $\mathbf{h}(\mathbf{I})$ pode ser reescrito como:

$$\begin{aligned} (H)_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | h_{eff} | \phi_\nu \rangle = \alpha \text{ se } \nu = \mu \\ (H)_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | h_{eff} | \phi_\nu \rangle = \beta \text{ se } \nu = \mu \pm 1 \\ (H)_{\mu\nu} &= H_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | h_{eff} | \phi_\nu \rangle = 0 \text{ para os demais casos} \end{aligned} \quad (3.31)$$

As integrais de overlap serão nulas com exceção dos casos em que $\sigma = \mu$. Neste caso as interações entre todos os elétrons π entre carbonos ligados têm o mesmo peso. Como o termo de interação elétron-elétron é negligenciado, o método permite soluções analíticas satisfatórias. Este método recebe novas implementações assim originando o Hückel Estendido (HE) parametrizado por Mulliken, Wolfsber e Helmholtz em 1950, que inseriram ao cálculo HS os orbitais moleculares σ . Em 1963, Hoffmann introduziu outras aproximações ao método e realizou com sucesso o cálculo de um número considerável de estruturas orgânicas planas.

O método HE calcula todas as integrais de overlap para os orbitais de menor energia (valência) definida pela equação a seguir:

$$S_{\mu\nu} = \int d\vec{r} \phi_{\mu}^*(r) \phi_{\nu}(r) \neq \delta_{\mu\nu} \quad (3.32)$$

Os elementos da matriz diagonal do operador de um elétron são utilizados como parâmetros empíricos [04, 05, 21]. Por outro lado esta aproximação restringe os termos da diagonal à influência do campo médio gerado pelos elétrons. Logo,

$$h_{\mu\mu} = \int d\vec{r} \phi_{\mu}^*(\vec{r}) h^{in}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) \neq \alpha_{\mu} \quad (3.33)$$

Para os termos do operador de um elétron da matriz diagonal o overlap é calculado a partir da densidade do centro, dado por:

$$\phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \left[\phi_{\mu}^2(\vec{r}) + \phi_{\nu}^2(\vec{r}) \right] \quad (3.34)$$

logo,

$$h_{\mu\mu} = \int d\vec{r} \phi_{\mu}^*(\vec{r}) h^{in}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) = \beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} S_{\mu\nu} \left[\alpha_{\mu} + \alpha_{\nu} \right] \quad (3.35)$$

Wolfsberg e Helmholtz propuseram a introdução de uma constante K de correção à (3.34), assim reescrevendo esta equação temos,

$$\phi_{\mu}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) = \frac{1}{2} K S_{\mu\nu} \left[\phi_{\mu}^2(\vec{r}) + \phi_{\nu}^2(\vec{r}) \right] \quad (3.36)$$

onde o valor da correção K é igual a 1.75 de maneira que reproduz os valores para o comprimento das ligações (C–H) para o metano. Assim os valores da diagonal podem ser descritos por,

$$h_{\mu\mu} = \int d\vec{r} \phi_{\mu}^*(\vec{r}) h^{in}(\vec{r}) \phi_{\nu}(\vec{r}) = \beta_{\mu\nu} = \frac{1}{2} K S_{\mu\nu} \left[\alpha_{\mu} + \alpha_{\nu} \right] \quad (3.37)$$

Portanto a energia molecular total é aproximadamente igual a soma das energias dos orbitais, devido ao método não fazer restrições entre as interações elétron-elétron das atrações elétron-núcleo. Logo [21],

$$E = \sum_j^{occ} 2\varepsilon_j \quad (3.38)$$

Esta equação assume que o valor das repulsões nucleares é balanceado pelas interações Coulombianas e de Exchange entre os núcleos, de modo geral, temos:

$$\sum_i^v \sum_j^v 2J_{ij} - K_{ij} = \sum_i^v \sum_j^v 2 \int d\vec{r} \phi_i(\vec{r}) J_j(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) - \int d\vec{r} \phi_i(\vec{r}) K_j(\vec{r}) \phi_i(\vec{r}) = \sum_A^v \sum_{B < A}^v \left| \vec{R}_A - \vec{R}_B \right|^{-1} \quad (3.39)$$

Nesta equação o método HE negligência a diferença entre as interações elétron-elétron, núcleo-núcleo e elétron-núcleo. Apesar do método não descrever o momento de dipolo e geralmente as densidades de cargas serem superestimadas, a introdução do termo de recobrimento melhorou a descrição da topologia dos orbitais.

3.3 Métodos *Ab Initio*: HF e DFT

Os métodos apresentados até o momento consistem em descrever um sistema de muitos elétrons através de processos aproximativos que torna o problema significativamente mais simples, como na teoria de Hartree-Fock (HF) [05], onde o principal objetivo na utilização destes métodos é prever quantitativamente ou tendências qualitativas das propriedades moleculares, assim como explicar a natureza da ligação química, dentre outras. O fundamento principal dessa metodologia é usar uma função de onda total ψ de N elétrons, capaz de descrever o sistema. No entanto, existe certa limitação computacional, sendo que uma maneira para se reduzir essa limitação seria diminuir o número de coordenadas do sistema [22]. Em 1964 a solução exata, para essa problemática, foi dada por Hohenberg e Kohn [23], sendo conhecida como Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory*, DFT), que emergiu como uma alternativa aos métodos tradicionais *Ab Initio* (HF) e semiempíricos, ao descrever as propriedades de sistemas moleculares, no estado fundamental [24]. Com esse trabalho, Walter Kohn, foi laureado com o prêmio Nobel de Química em 1998

[25]. A principal vantagem do DFT está no ganho computacional, em relação à velocidade e espaço em memória; o esforço computacional a partir do funcional densidade aumenta na ordem de n^3 em relação aos métodos HF [24]. Uma outra característica inerente ao DFT é possuir o hamiltoniano bem definido, que a princípio não é necessário inserir ajustes aos parâmetros ou determiná-los empiricamente. O método DFT consiste em definir uma função de onda ψ , que contém as informações de um determinado sistema e transferir estas informações para a densidade eletrônica $\rho(r)$, cuja função é descrever a distribuição de carga em uma molécula. Esta por sua vez deve ser adotada como o “observável” mecânico-quântico [24]. Desde a Teoria de Drude [25] que foi possivelmente a primeira tentativa de se usar a densidade eletrônica como objeto único na descrição de sistemas eletrônicos; posteriormente, o modelo de Thomas-Fermi que proporcionou uma sensível melhora ao modelo apresentado por Drude-Sommerfeld [25], chegando ao modelo de Thomas-Fermi-Dirac, entre outros. Até aos conceitos modernos formulados por Hohenberg e Kohn para estados não degenerados, o DFT recebeu várias implementações nos últimos anos desenvolvidas por muitos pesquisadores, como: o desenvolvimento de equações autoconsistentes que incluem os efeitos de troca e correlação apresentado por Kohn e Sham [05, 25, 26]; as generalizações feitas por Levy (1979) e Lieb (1983) [24] que incluem estados degenerados. Genericamente o funcional de densidade pode ser tratado em termos de dois postulados simples que podem ser visto em [24, 05]. O hamiltoniano H poder ser dividido em partes distintas, de forma que a energia é descrita a partir de uma função de onda. Analogamente é possível obter uma forma para a energia em função da densidade eletrônica. A equação seguinte corresponde ao funcional de energia da densidade eletrônica exata de Thomas-Fermi-Dirac.

$$E_{TFD}[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(r)^{5/3} dr + \sum_A \int \rho(r) v(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_2 - r_1|} dr_1 dr_2 - \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (3.39)$$

Os termos a esquerda da equação corresponde à energia cinética, potencial externo, potencial coulombiano e energia de troca, respectivamente. Por outro lado o DFT pode ser resolvido numericamente obtendo-se a solução da equação variacional. Dado por:

$$\delta\{E_{TFD}[\rho] - \mu N(\rho)\} = 0 \quad (3.40)$$

Embora se tenha uma equação que descreva um sistema a partir de sua densidade, segundo (3.39) o último termo desta que representa a energia de troca ou Exchange $E_x[\rho]$ (parte quântica), não possui uma expressão analítica, sendo necessário se obter uma solução aproximada para este termo. A alternativa mais simples para se conhecer o termo da energia de troca é conhecida como LDA (Local Density Approximation), que é uma representação simplificada para o potencial de troca com caráter local [24]. Onde se assume que localmente há uma pequena variação da densidade, ou seja, cada região da molécula comporta-se como um o gás uniforme de elétrons, de acordo com a equação seguinte.

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho) dr \quad (3.41)$$

onde ε_{xc} é a energia de Exchange-Correlação para cada partícula de um gás uniforme. De modo que esse termo é definido de acordo com as contribuições de Exchange e Correlação segundo a sentença seguinte.

$$\varepsilon_{XC} = \varepsilon_X + \varepsilon_C \quad (3.42)$$

Outras aproximações que procuram corrigir o potencial LDA [24], é o GGA (*Generalized Gradient Approximation*), que fornece um erro de apenas 1% para a energia de troca [24],

$$E_{XC}^{GGA} = \int f_{XC}^{GGA}[\rho(r), |\nabla\rho(r)|] \rho(r) dr \quad (3.43)$$

onde a função f_{XC}^{GGA} pode ser separada em contribuições distintas, analogamente as contribuições descritas na equação (3.42).

$$f_{XC}^{GGA} = f_X^{GGA} + f_C^{GGA} \quad (3.44)$$

Existem várias aproximações cujo objetivo é encontrar uma solução para o termo de Exchange e correlação, dentre os quais podemos ainda citar, o LSD (*Local Spin Density*), LSD-SIC (*Local Spin Density – Self Interaction Correction*) [24]. Assim muitas combinações para o funcional foram desenvolvidas, tais como BP, BLYP, PW-91 que derivam de

contribuições individuais. Por exemplo, combinar os funcionais Exchange-correlação propostos por Becke (B) e por Lee, Yang e Parr (LYP), respectivamente, com o termo Exchange de Hartree-Fock, resultando numa abordagem híbrida BLYP [25]. O funcional híbrido (B3LYP) consiste de três diferentes unidades função de Exchange propostos por Becke (B3), onde o número 3 indica o uso de um funcional-híbrido, que inclui termos de Exchange de Hartree-Fock associado com termos de Exchange-correlation do DFT, onde LYP neste caso é a mesma função de correlação desenvolvida por Lee, Yang e Parr. A estrutura de funcional híbrido B3LYP foi originalmente proposta por Stephens. Em 1994, segundo a equação (a seguir),

$$E_{XC}^{B3LYP} = (1-a)E_X^{LSD} + aE_{XC}^{\lambda=0} + bE_X^{B88} + cE_C^{LYP} + (1-c)E_C^{LSD} \quad (3.45)$$

onde os termos E_X^{LSD} e E_C^{LSD} são os funcionais híbridos com o Exchange local e termo de correlação, respectivamente. O termo $E_{XC}^{\lambda=0}$ é a energia de Exchange-correlation dos sistemas não interagentes ao sistema de referência. E por fim os termos bE_X^{B88} e cE_C^{LYP} que representam o funcional de Exchange e funcional de correlação. Desse modo, a Teoria do Funcional da Densidade apresentou-se como observável da densidade eletrônica possibilitando obter propriedades importantes à luz do empirismo. De acordo com Kohn, DFT é uma linguagem conveniente e universal para a teoria de estrutura eletrônica, a qual ajuda substancialmente a unificar a química orgânica, a inorgânica, química de superfície e a ciência dos materiais.

3.4 Configuração de Interação (CI)

A base de toda a teoria de orbital molecular até o momento é a aproximação de Hartree-Fock (HF). Embora este tratamento seja apropriado para descrever o estado fundamental de muitos sistemas moleculares, este procedimento não considera a correlação eletrônica, ou seja, a função de onda descrita do sistema por um único determinante de Slater não considera a correlação entre elétrons de spin não paralelos onde as interações eletrônicas perdem suas características e são tratadas por uma interação média auto-consistente, ou seja, é um cálculo SCF (*Self Consistent Field*). Por outro lado este erro é característico do método variacional assim a energia de correlação é convenientemente definida como [04]:

$$E_{corr} = E_0 - E_{HF} \quad (3.46)$$

onde E_{HF} é a energia obtida pelo método HF e E_0 é a energia exata não relativística do sistema. Entre os vários métodos utilizados para a obtenção da energia de correlação, são conhecidos os métodos de Interação de Configurações (*Configuration Interaction*, CI) e a Teoria de Perturbação de Muitos Corpos, que não será abordado em nosso estudo. Portanto o desenvolvimento teórico e computacional desses métodos atribui-se a principalmente a contribuições significativas de vários grupos de pesquisas, como os trabalhos desenvolvidos J. Pople, laureado com o prêmio Nobel de Química em 1998 por suas contribuições no desenvolvimento de métodos computacionais em Química Quântica. A técnica de Interação de Configurações consiste em construir o auto-estado $|\psi\rangle$ de \hat{H} , de um sistema formado por N elétrons, através de uma combinação linear de determinantes de Slater. Os determinantes deste conjunto de N funções de base consideram como referência o estado fundamental HF dado por (3.07) e as demais excitações possíveis. Dessa forma, teremos determinantes mono-excitados $|\psi_a^r\rangle$, ou seja, quando um elétron ocupa o spin-orbital χ_a no estado fundamental e é promovido para outro spin-orbital χ_r que estava desocupado. Analogamente temos para um estado duplamente excitado $|\psi_{ab}^{rs}\rangle$, ou seja, quando dois elétrons ocupam o spin-orbitais χ_a e χ_b e são promovidos respectivamente para o spin-orbitais χ_r e χ_s . Similarmente é feita a construção dos estados para as demais excitações. Portanto a função de estado CI exata é escrita como [04],

$$|\psi\rangle = C_0|\psi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r|\psi_a^r\rangle + \sum_{\substack{a<b \\ r<s}} C_{ab}^{rs}|\psi_{ab}^{rs}\rangle + \sum_{\substack{a<b<c \\ r<s<t}} C_{abc}^{rst}|\psi_{abc}^{rst}\rangle + \dots \quad (3.47)$$

onde os coeficientes C são parâmetros variacionais determinados a partir do funcional $E[\psi] = \langle\psi|\hat{H}|\psi\rangle$ com a condição $\langle\psi|\psi\rangle = 1$ [05], ou seja, a partir do valor esperado para a energia do sistema, são calculadas as derivadas correspondentes aos coeficientes de forma que o conjunto de equações a serem obtidas podem ser escritas na forma matricial.

$$HA = EA \quad (3.48)$$

onde A é a matriz coluna formada pelos coeficientes de (3.47) e H representa o operador hamiltoniano, cujos elementos de matriz são dados por,

$$H_{ab\dots}^{rs\dots} = \langle \Phi_{a\dots}^{r\dots} | \hat{H} | \Phi_{b\dots}^{s\dots} \rangle \quad (3.49)$$

A expansão (3.47) representa a função de estado para o cálculo CI completo (*Full-CI*, FCI), no entanto se a expansão contiver um número limitado de excitações é dito CI truncado, ou seja, é limitada a certo número de substituições. Na equação (3.48) o menor valor para as energias E encontrado corresponde ao estado fundamental do sistema. Vale ressaltar que embora a energia fornecida pelo FCI aproxime-se do valor exato, mediante ao número de funções de bases tenderem ao infinito, este método apresenta dificuldades práticas devido ao grande número de configurações que possa conter o sistema. Segundo Pople [05,15], a expansão (3.47) é construída tal que $|\psi\rangle$ contenha a simetria eletrônica e simetria de spin corretas, de maneira que o FCI possa ser aplicado a qualquer tipo de sistema. Assim a primeira aproximação para o FCI, considera unicamente os determinantes de Slater por representarem as excitações simples CIS, logo a função de onda descrita é definida por,

$$|\psi\rangle = C_0 |\psi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\psi_a^r\rangle \quad (3.50)$$

As excitações simples não alteram ou fornecem correções a energia SCF do estado fundamental, segundo o teorema de Brillouin [04, 05], configurações mono-excitadas $|\psi_a^r\rangle$ não interagem com a configuração do estado de Hartree-Fock $|\psi_0\rangle$. Assim, o efeito de correlação só poderá ser incluído no cálculo CI a partir de excitações duplas. Embora nos tenhamos o conhecimento de que as excitações simples, não interagem com as excitações duplas que por sua vez não interagem com o estado de referência, não devemos tomar o uso total do teorema de Brillouin [05] e abandonar as excitações simples. Haja vista a importância da mesma em outras propriedades como o momento de dipolo, que depende de excitações simples, pelo fato de ser entendido como um operador de uma partícula [05], outra propriedade é o espectro eletrônico que faz uso dos níveis mais baixos de estados excitados. Deve-se frisar que as excitações simples não influenciam diretamente na energia de correlação do estado fundamental, mas atuam indiretamente, pois interagem com excitações

duplas que interagem com o estado de referência; a contribuição das configurações simples está na importância da determinação da função de onda, pois há elementos da matriz de Fock não nulos entre as configurações duplas e simples. Partindo desse ponto podemos determinar qual dos orbitais “ocupados” e “desocupados” deverão ser considerados na construção das interações de configurações. A determinação da energia através do método Hartree-Fock está vinculada essencialmente aos elétrons de valência, sendo assim as configurações consideradas no CI devem estar relacionadas aos orbitais moleculares de mais alta energia, ou seja, os orbitais moleculares de maior energia ocupados HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*). Enquanto que os orbitais de menor energia correspondem aos orbitais desocupados LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A energia do HOMO representa a energia necessária para “arrancar” um elétron da última camada de valência do átomo de uma molécula, ou seja, está relacionada com a facilidade com que o elétron pode ser “doador” pela molécula, que recebe o nome de potencial de ionização [04]. Por outro lado, a energia do LUMO está relacionada com a facilidade com que a molécula pode “receber” um elétron. Dessa maneira, podemos dar uma boa explicação para a formação de novos compostos através das energias HOMO e LUMO, isto é, quando ocorre uma aproximação dos orbitais moleculares de dois compostos A e B (tomados como exemplo) a interação responsável pelo calor de formação do novo composto C é a dos orbitais “ocupados” do composto A, com os orbitais “desocupados” do composto B. Podemos classificar as interações HOMO e LUMO como as mais efetivas, pois quanto mais próximos energeticamente estiverem os orbitais, maior é a separação dos níveis de energia do produto final C formado pelos compostos A e B. Portanto, as interações dos orbitais moleculares são essencialmente significativas para sistemas carregados, no entanto devemos ressaltar que outros fatores podem dificultar estas interações, neste caso o sistema considerará os orbitais subjacentes $|H\rangle - n$ e $|L\rangle + n$ como os de maior influência no calor de formação. A diferença entre as energias (H-L) é igual à energia necessária para promover um elétron do estado fundamental para o mais baixo estado excitado, desta forma relacionando à absorção óptica do composto.

3.5 Conjunto de Bases Poliatômicas

Sistemas orgânicos são constituídos por um grande número de átomos assim os métodos aproximativos utilizam conjuntos de bases responsáveis pela resolução aproximada desses sistemas extensos. No entanto, a escolha adequada das funções de bases $\{\phi_v\}$ deve

representar satisfatoriamente os orbitais moleculares Ψ_a através de um menor número possível de termos, de forma que os elementos da matriz de Fock sejam calculados com o mínimo de custo computacional possível. Dentre os tipos de funções de base mais utilizados estão: Os Orbitais moleculares de Slater (STO, *Slater-Type Atomic Orbitals*) que podem ser interpretadas a partir das soluções das contribuições angulares que possuem solução quanto aos harmônicos esféricos e a contribuição radial que contem soluções exponenciais decrescentes [04, 05], moduladas por funções polinomiais. Dessa maneira, é denominada analogamente às funções do átomo de hidrogênio (1s, 2s, 2p), tal que possui a forma normalizada para 1s, centrada em R_A [05],

$$\phi = \left(\frac{\zeta^3}{\pi} \right)^{1/2} \exp(-\zeta_1 |r - R_A|) \quad (3.51)$$

onde ζ é o coeficiente de Slater que depende do “tamanho” radial dos orbitais. Assim cada função de Slater procura manter a simetria angular dos orbitais representados, ainda que não sejam adequados a cálculos numéricos.

As funções base Gaussianas também são de grande interesse, que consiste em definir as funções centradas em um átomo R_A , cujas potências de x, y, z multiplicadas pela função gaussiana possuem a forma [05],

$$g = x^i y^j z^k \left(\frac{2\alpha}{\pi} \right)^{3/4} \exp(-\alpha |r - R_A|^2) \quad (3.52)$$

onde α é o expoente gaussiano determinado pela extensão radial do orbital; i, j e k são números inteiros não negativos, tal que: se $i+j+k = 0$, as funções gaussianas serão do tipo-s (g_s); se $i+j+k = 1$, obteremos funções gaussianas do tipo-p (g_x, g_y, g_z); se $i+j+k = 2$, teremos funções gaussianas do tipo-d ($g_{xx}, g_{yy}, g_{zz}, g_{xy}, g_{yz}, g_{xz}$) e assim sucessivamente.

Com base nos critérios anteriores é possível então dizer, que os orbitais moleculares são mais bem representados pelas funções do tipo Slater do que pelas Gaussianas, embora as integrais ($\mu\nu|\lambda\sigma$) possam ser mais bem calculadas através das funções Gaussianas. De forma que cada elemento de $\{\phi_\nu\}$ deve ser uma combinação linear de funções gaussianas; assim as funções ϕ_μ , chamadas de funções gaussianas contraídas, são dadas por,

$$\phi_{\mu} = \sum_p d_{\mu p} g_p(\alpha_{p\mu}) \quad (3.53)$$

onde g_p é a representação para as funções primitivas, $d_{p\mu}$ são coeficientes fixos, assim como os expoentes $\alpha_{p\mu}$. Veremos agora com mais detalhes a escolha dessas constantes, bem como as diferentes dimensões sugeridas para a base $\{\phi_{\mu}\}$.

3.5.1 Conjunto de Base Mínima

Na teoria de orbitais moleculares os cálculos ab initio envolvem um conjunto de funções de base cuja solução mais simples apresentada é a utilização do conjunto de base mínima, que são funções de núcleo centradas. Este conjunto possui um número exato de funções de base $\{\phi_{\nu}\}$, capaz de representar os orbitais ocupados de cada átomo de um sistema, sem que o átomo perca a identidade esférica. Com base neste conceito são descritas as propriedades dos átomos; os átomos de Hidrogênio e de Hélio são representados por uma única função do tipo-s, enquanto que os átomos do primeiro período são descritos por duas funções do tipo-s e três funções do tipo-p, exceto os átomos de Lítio e Berílio que são representados por um par de funções do tipo-s. Para a escolha da função de base que melhor representa o sistema em estudo, é necessário determinar as suas dimensões, ou seja, é necessário conhecer os elementos de base. O conjunto de base mínimo STO-KG, consiste em expandir os orbitais do tipo Slater em K funções Gaussianas primitivas, sob a forma da expansão [04],

$$\phi_{n\ell}(\zeta = 1, \vec{r}) = \sum_{i=1}^K d_{n\ell,i} g_{n\ell}(\alpha_{n,\ell}, \vec{r}) \quad (3.54)$$

onde n e ℓ representam os números quânticos principal e momento angular, respectivamente; g funções gaussianas normalizadas, e os expoentes α e os coeficientes d da função contraída são determinadas através do ajuste dado por,

$$\sum_{\ell} \varepsilon_{n\ell} = \sum_{\ell} \int d\tau (\phi_{n\ell}^{STO} - \phi_{n\ell}^{FGC})^2 \quad (3.55)$$

Onde o erro é minimizado em relação ao STO exato. Assim o conjunto de base que melhor representa um sistema, em relação ao ganho computacional é a série STO-3G, bem como a

qualidade dos resultados obtidos. É importante ressaltar que para valores de K maiores que 3 ambos os critérios são comprometidos.

3.5.2 Conjunto de Base Double Zeta e Split-Valence.

Embora a escolha da base mínima seja satisfatória para alguns sistemas, ela não descreve com exatidão os orbitais atômicos de um sistema de acordo com suas características simétricas, ou seja, os orbitais não são descritos de acordo com suas dimensões radiais, pois o coeficiente gaussiano é fixo. Portanto para sistemas cuja simetria orbital não é especificamente esférica, não serão descritas convenientemente pelas bases mínimas. Uma proposta sugerida na tentativa de suprir essa deficiência é dobrar o tamanho da base mínima, ou seja, o orbital atômico será representado a partir de duas funções gaussianas contraídas, tal que uma função apresente o tamanho radial pequeno, e a outra tenha as propriedades inversas. O cálculo autoconsistente determinará a melhor forma de descrever o sistema. O novo conjunto de base é denominado de Double zeta, que consiste em dobrar as funções dos orbitais de valência, uma vez que a contribuição de caroço não seja significativa. O conjunto de base tipo split-valence possui um número maior de funções de base para os orbitais de valência; utilizam a notação $\phi'_{nl}(\vec{r})$ e $\phi''_{nl}(\vec{r})$ para representar os orbitais de valência interno e externo. A primeira representação é expandida em 3 gaussianas, a segunda é expandida em termos de funções do tipo s e p, com propriedades estendidas, pois permitem que os orbitais ocupem uma maior região do espaço, sendo importantes em sistemas onde os elétrons se encontram relativamente afastados do núcleo. Dentre esses conceitos são especificados o conjunto de bases 3-21G, 6-21G, 4-31G e 6-31G. Em uma representação detalhada temos a série 4-31G, é um conjunto de base onde cada função ϕ_v associada a um orbital de caroço é expandida em 4 gaussianas primitivas, e os orbitais de valência internos e externos apresentam 3 e 1 termos na expansão da equação (3.54) respectivamente. Portanto as funções que representam os átomos da primeira linha da tabela periódica assumem a forma [05]:

$$\begin{aligned}\phi_{1s}(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^4 d_{i,1s} g_{1s}(\alpha_{i,1s}, \vec{r}) \\ \phi'_{2s}(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^3 d'_{i,2s} g_{1s}(\alpha'_{i,2sp}, \vec{r}) & \phi''_{2s}(\vec{r}) &= g_{1s}(\alpha''_{2sp}, \vec{r}) \\ \phi'_{2p}(\vec{r}) &= \sum_{i=1}^3 d'_{i,2p} g_{2p}(\alpha'_{i,2sp}, \vec{r}) & \phi''_{2p}(\vec{r}) &= g_{2p}(\alpha''_{2sp}, \vec{r})\end{aligned}\quad (3.56)$$

Nos termos anteriores os coeficientes d_{nl} e os expoentes α são obtidos através de cálculos autoconsistentes, UHF (Unrestricted Hartree-Fock) para átomos isolados, o que requer o ajuste nos parâmetros em função da minimização da energia total do sistema. As bases 6-21G e 3-21G definiram-se primeiramente a melhor forma para descrever os orbitais de valência K-21G, onde d_{nl} e α são calculados para o maior valor possível de K, em seguida os orbitais de caroço são representados por um número pequeno de funções, mantendo inalterados os parâmetros correlacionados aos orbitais de valência.

3.5.3 Conjunto de Base Polarizada

Uma das dificuldades apresentadas ao descrever um sistema através das bases descritas anteriormente é o fato das funções gaussianas apresentarem os orbitais atômicos centrados nos átomos, que é uma característica intrínseca dessas bases. Porém a descrição de sistemas polares deveria permitir um deslocamento do centro de distribuição [15]. Uma maneira proposta para contornar essas limitações consiste em adicionar gaussianas primitivas de diferentes simetrias e de maior momento angular à expansão (3.54), resultando em funções de núcleo não centradas. Dessa forma, o conjunto de base pode ser expandido aumentando o número de funções de base por átomo, aumentando as descrições para o sistema. Assim é construído o conjunto de bases polarizadas, que consiste na adição de gaussianas primitivas do tipo-d na expansão dada por (3.54) a fim de descrever os átomos da primeira série da tabela periódica, bem como a adição de funções do tipo-f a metais de transição e funções do tipo-p para descrever o átomo de Hidrogênio. Portanto, com esse processo verificamos um deslocamento do centro de distribuição de carga; dessa forma se analisarmos a descrição feita para o átomo de Hidrogênio de um sistema, submetido a um campo elétrico, obtermos uma descrição adequada para o sistema. As bases 6-31G* e 6-31G** [05] são conjuntos formados a partir da adição de funções polarizadas às bases 6-31G, ou seja, na primeira base são inseridas gaussianas primitivas do tipo-d e na segunda são inseridas gaussianas do tipo-p, no elemento de base 6-31G, que descrevem os átomos pesados. Embora essas duas séries sejam comuns em cálculos que envolvem sistemas moleculares médios, obtendo-se bons resultados em contra partida ao custo computacional elevado. A alternativa é a utilização da série 3-21G* que é conseqüente à adição das primitivas de segunda ordem a base 3-21G, tanto que não são consideradas como bases de polarização completa [15], e consistem em descrever os elementos da segunda linha da tabela periódica. Vale ressaltar que este conjunto de base foi empregado em nosso estudo.

3.6 Método CHELPG

As propriedades eletrostáticas de líquidos são usualmente representadas através de potenciais gerados por cargas pontuais, localizadas em sítios moleculares. Como o valor médio de uma carga sobre um átomo não é uma quantidade rigorosamente definida em mecânica quântica, várias técnicas têm sido propostas e discutidas [27], na tentativa de se representar a densidade eletrônica molecular através de um conjunto de cargas pontuais. Um método de obtenção de cargas pontuais que adequadamente o potencial eletrostático Coulombiano intermolecular é conhecido na literatura como método de cargas derivadas do potencial, ou método CHELPG (Charges from Electrostatic Potential Grid based), proposto por Breneman e Wiberg [28]. O método CHELPG calcula cargas pontuais, nas posições atômicas, que são capazes de ajustar o valor da carga total molecular [29]. As cargas calculadas com o método CHELPG mostram-se significativamente mais confiáveis e melhor traduz o comportamento de um sistema do que os métodos baseados em análises da função de onda ou baseados na densidade eletrônica do sistema [30]. Em sua notação as cargas que são derivadas do potencial devem obedecer aos seguintes critérios: (a) determinação de uma função de onda apropriada; (b) determinação do potencial eletrostático em vários pontos em torno da molécula; e (c) o cálculo das cargas, em posições pré-definidas, por meio de um ajuste de mínimos quadrados dos potenciais eletrostáticos, calculados classicamente, aos valores dos potenciais calculados quanticamente. O potencial eletrostático molecular para um ponto i , que esteja situado na posição x_i , em torno de uma molécula, composta de n átomos e N elétrons, podemos definir como a interação entre a distribuição de carga molecular e uma carga positiva unitária na posição x_i [31],

$$V_i = \sum_{j=1}^n \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} - \int \frac{\rho(r')}{|r_i - r'|} dr' \quad (3.57)$$

onde Z_j é a carga nuclear sobre o átomo j , posição R_j , e ρ é a densidade eletrônica. O primeiro termo da equação corresponde à repulsão entre as cargas pontuais Z_j e a carga unitária em r_i , o segundo termo, corresponde à atração eletrostática que envolve a distribuição de cargas eletrônicas em torno do sistema e a carga unitária positiva em r_i . Segundo as definições de orbitais moleculares LCAO–MO (Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular

Orbitals), $1/r$ é o valor esperado do operador potencial eletrostático molecular, de modo que (3.57) pode ser reescrita como,

$$V_i = \sum_{j=1}^n \frac{Z_j}{|r_i - R_j|} - 2 \sum_{k=1}^{doc} \sum_{m=1}^N \sum_{v=1}^N C_{mk} C_{\mu k} \int \chi_{\mu} \frac{1}{|r_i - r'|} \chi_{\nu} dr' \quad (3.58)$$

Em (3.58) o somatório em k expande-se sobre todos os orbitais moleculares, duplamente ocupados (doc), $\{\chi_{\mu}\}$ é o conjunto de orbitais atômicos ou funções de base, e $\{C_{mk}\}$ os coeficientes da combinação linear de funções de base para o k -ésimo orbital molecular. Podemos representar o potencial eletrostático molecular através de multipolos atômicos. Em primeira aproximação o monopolo, para o potencial eletrostático em um ponto i pode ser calculado classicamente, a partir da definição simples para cargas atômicas pontuais q_j ,

$$E_i(q_1, q_2, \dots, q_n) = \sum_{j=1}^n \frac{q_j}{|r_i - R_j|} \quad (3.59)$$

Assim podemos usar o conceito de unidades diferenciáveis, ou seja, particionar em cargas pontuais q_j , a densidade de carga molecular, entre os átomos constituintes do sistema, na condição de que $E_i(q_1, q_2, \dots, q_{N_a})$ reproduza o seu potencial V_i , segundo (3.58). Para tanto é necessário o uso do critério de ajuste de mínimos quadrados para minimizar a função Y ,

$$Y(q_1, q_2, \dots, q_n) = \sum_{i=1}^{N_p} [V_i - E_i(q_1, q_2, \dots, q_n)]^2 \quad (3.60)$$

onde N_p será o número total de pontos de potencial eletrostático calculados. A eficácia do ajuste do potencial eletrostático, clássico comparado ao determinado quanticamente, é estimado em termos dos parâmetros desvio quadrático médio, e desvio quadrático médio relativo, respectivamente,

$$RMS = \left(\frac{Y}{N_p} \right)^{1/2} \quad (3.61)$$

$$RRMS = \left[\frac{Y}{\left(\sum_{j=1}^{Np} V_i^2 \right)} \right]^{1/2} \quad (3.62)$$

O método CHELPG para resolver as equações acima usa multiplicadores de Lagrange [05, 31], com a seguinte condição de vínculo sobre as cargas,

$$G(q_1, q_2, \dots, q_n) = \left(\sum_{j=1}^n q_j \right) - q_{tot} = 0 \quad (3.63)$$

onde q_{tot} é a carga total ou carga líquida do sistema. A função a ser minimizada, com o vínculo dado por (3.63), é $Z = Y + gG$, onde g é o multiplicador de Lagrange. E o valor mínimo encontrado para Z e os correspondentes q_j 's são encontrados resolvendo-se o sistema de $(n + 1)$ equações,

$$\sum_{j=1}^{N_G} \frac{\partial Z}{\partial q_j} = 0 \quad (3.64)$$

$$\frac{\partial Z}{\partial g} = 0 \quad (3.65)$$

logo,

$$\sum_{j=1}^{Np} \frac{V_i}{|r_i - R_k|} = \sum_{j=1}^{Np} \left[\sum_{i=1}^{N_G} \frac{q_j}{|r_i - R_j| |r_i - R_j|} \right] + \frac{1}{2} \gamma \quad (3.66)$$

onde $q_{tot} = \sum_{j=1}^{N_G} q_j$. Utilizando a notação $r_{ik} = |r_i - R_k|$, temos, $A_{jk} = \sum_{i=1}^{Np} \frac{1}{r_{ij} r_{ik}}$ e $B_k = \sum_{i=1}^{Np} \frac{V_i}{r_{ik}}$,

utilizando o formalismo matricial por apresentar uma resolução mais simples das equações, temos assim o determinante de matriz,

$$\begin{bmatrix} B_1 \\ B_2 \\ \vdots \\ B_n \\ q_{tot} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & \cdots & A_{1n} & 1/2 \\ A_{21} & A_{22} & \cdots & A_{2n} & 1/2 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ A_{n1} & A_{n2} & \cdots & A_{nn} & 1/2 \\ 1 & 1 & \cdots & 1 & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} q_1 \\ q_2 \\ \vdots \\ q_n \\ \gamma \end{bmatrix} \quad (3.67)$$

Em notação matricial, $B = A \cdot q$ ou ainda $q = A^{-1}B$, obtemos assim um conjunto de cargas $\{q_j\}$ efetivas com o único vínculo de conservação da carga molecular, representado por (3.64). O conjunto de cargas CHELPG obtido acima é o que melhor reproduz o potencial eletrostático molecular em regiões além da superfície de Van der Waals (VDW) [05, 32]. A constatação de que o potencial eletrostático calculado nessas regiões apresenta pouca dependência ao conjunto de base e aos métodos de cálculo empregados, conferimos às cargas derivadas do potencial a confiabilidade e viabilidade computacionalmente na representação de potenciais eletrostáticos intermoleculares. Esse método tem produzido resultados bastante promissores quando aplicado à simulação molecular em fase condensada, particularmente à simulação de líquidos [33, 34, 35]. Isso devido aos resultados favoráveis que a representação do conjunto de cargas CHELPG fornece para os efeitos de polarização existentes em fase condensada. De modo que estes efeitos de polarização são incluídos nos modelos OPLS (Optimized Potential for Liquid Simulation), desenvolvidos por Jorgensen et al. [36-41].

3.7 Método OPLS

Este modelo de funcional foi desenvolvido para estudar o campo de força entre sistemas interagentes, o que permite prever propriedades termodinâmicas desses meios. Muitos programas computacionais que são implementados pela dinâmica molecular ou simulação de Monte Carlo utilizam as OPLS para descrever o potencial de sistemas de muitos átomos. A interação entre estes sistemas é descrito pelo potencial de Coulomb associado ao termo de Lennard-Jones (LJ) [42].

$$E_{ab} = \sum_i^a \sum_j^b \left[q_i q_j e^2 / r_{ij} + 4\epsilon_{ij} \left(\sigma_{ij}^{12} / r_{ij}^{12} - \sigma_{ij}^6 / r_{ij}^6 \right) \right] f_{ij} \quad (3.68)$$

onde E_{ab} é a energia de interação entre dois sítios distintos a e b, a mesma equação é válida para representar interações intermoleculares de todos os pares de átomos ($i < j$), que estejam separados por mais de três ligações .

3.8 Método Monte Carlo

3.8.1 Descrição da Simulação MC

Monte Carlo é um método baseado em técnicas de amostragem para solução de processos estatísticos onde são conhecidas as distribuições probabilísticas das variáveis de um sistema em estudo. Uma amostragem muito utilizada é Metropolis desenvolvida no início da década de 1950, que possibilita a determinação de propriedades estruturais e termodinâmicas de um sistema de partículas, gases ou líquidos, desde que se conheça o potencial de interação entre as partículas que constituem o sistema. Um aspecto a cerca da técnica da amostragem de Metropolis são os estados gerados com probabilidade dada pelo fator de Boltzmann, que levam a duas conseqüências: primeiramente as médias geradas para o sistema são médias simples uma vez que o fator de Boltzmann já está inserido na amostragem, a segunda é quando são gerados estados irrelevantes fisicamente, ou seja, que não contribuem para a média da propriedade investigada, sendo descartadas inicialmente. Uma maneira de gerar distribuições de estados considerando os pesos de probabilidade adequados é através do processo de Markov [05]. Iniciamos uma simulação Monte Carlo (MC) baseado em uma configuração inicial, descrita por um sistema de N partículas ou moléculas confinadas em uma caixa de volume V a uma temperatura T . O sistema evolui no processo de simulação sob sucessivos passos, conhecido por passos Monte Carlo (MC). Em outras palavras, um passo MC todas as N moléculas do sistema são visitadas aleatoriamente na simulação, a cada configuração gerada temos uma evolução a partir dos passos MC e uma nova configuração é descrita por um movimento aleatório composto por uma translação e uma rotação sob um eixo sorteado que são definimos pelas variáveis aleatórias geradoras: $\delta_x, \delta_y, \delta_z$ num intervalo de $\pm\delta_{\max}$, nos eixos $[x, y, z]$, e δ_θ , num intervalo de $\pm 15^\circ$. De modo que estabelecemos critérios de aceitação e rejeição das configurações. As técnicas de amostragem existentes têm como objetivo gerar configurações de acordo com a distribuição de equilíbrio de um ensemble, neste trabalho utilizou-se a técnica de amostragem de Metropolis que usa a variação de energia entre as configurações como critério de aceitação de uma nova configuração [05, 42, 43]. Ou seja, selecionamos uma *molécula* i a partir de uma configuração inicial serão geradas novas configurações com posições aleatórias descritas pelo eixo das rotações e translações inicial, este processo será aceito ou rejeitado de acordo com o critério de energia, este aceite será equivalente ao aceite dos movimentos da molécula cujo processo requer decorrelação de energia entre as configurações. Segundo o fluxograma descrito esquematicamente na Figura 26, a escolha de um sistema inicialmente descrito pelo micro estado m , é submetido a

sucessivas simulações. Quando o algoritmo de Metropolis é satisfeito são feitas separações configuracionais descorrelacionadas de acordo com o critério escolhido, teremos um conjunto de informações referentes ao sistema, de modo que a média estatística destas informações leva ao conjunto das propriedades macroscópicas do sistema que caracteriza o passo MC. Sendo assim novas escolhas são feitas para as quais será adotado o mesmo procedimento até completar o ciclo de N configurações visitadas. Com o final dos ciclos temos um passo (MC), de modo que a simulação completa consiste em uma cadeia de configurações que descrevem a evolução do sistema simulado. A simulação MC impõe grandes movimentos aleatórios ao sistema para determinar se a conformação do sistema sofreu alteração energética relevante em uma temperatura determinada. Resumindo observamos salto de uma conformação à outra, contrariamente está o método de Dinâmica Molecular (DM) o qual se observa uma simulação que decorre suavemente de uma conformação a outra.

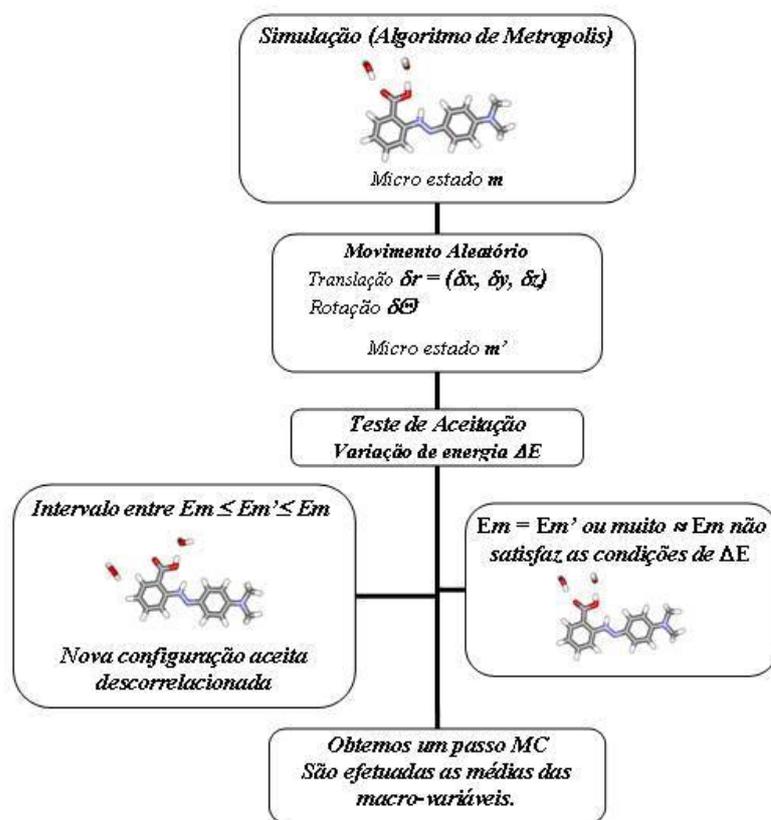


Figura 26 – Fluxograma representativo do processo descrito pelo algoritmo de Metropolis que caracteriza os passos MC necessários para descrever as propriedades macroscópicas de sistemas interagentes através do método estocástico MC.

Para a simulação MC a relevância está em se conhecer as energias relativas às conformações iniciais e finais, de modo que quantidades dependentes do tempo não podem

ser determinadas na simulação. Entretanto simulações (MC) são fortemente estimadas para descrever propriedades médias termodinâmicas de sistemas do que simulações feitas através de DM [05]. A evolução do sistema através de (MC) em geral é dividida em dois estágios. O primeiro estágio é conhecido como termalização que consiste em um estágio não-estacionário onde o sistema passa da configuração inicial, que geralmente tem energia U_0 muito alta comparada com a direção da energia média $\langle U \rangle$. Estes estágios são facilmente observados a partir do comportamento da energia do sistema durante a simulação, ou seja, inicialmente o sistema sai de uma energia inicial U_0 atingindo gradualmente o valor médio $\langle U \rangle$, gerado pela oscilação em torno de uma média [42],

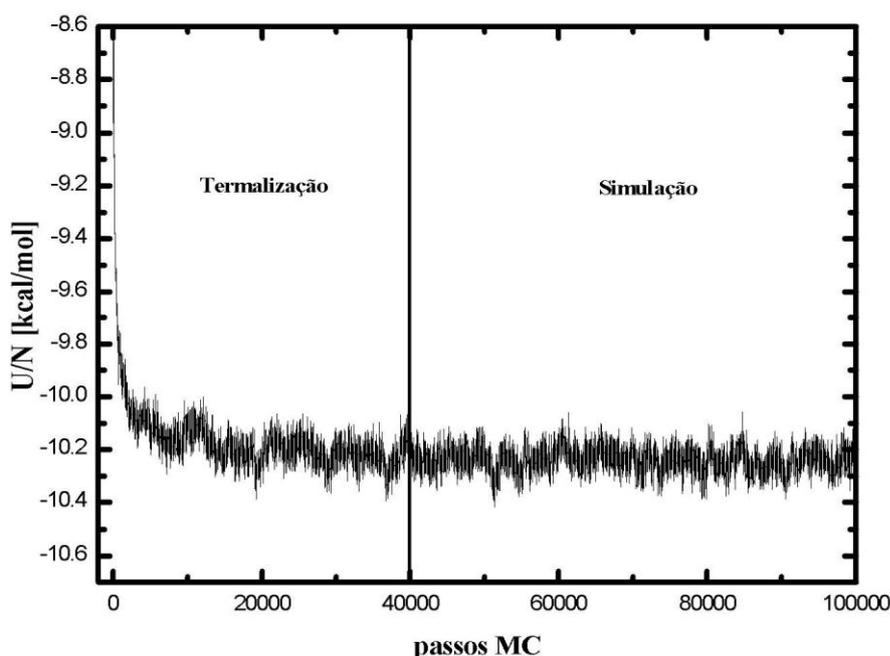


Figura 27 – Gráfico da evolução da energia por átomo durante a simulação em líquido no ensemble NVT, $\rho = 0.9966 \text{ g/cm}^3$ e $T = 298\text{K}$. Onde estão estabelecidos os dois estágios da simulação, a termalização e equilíbrio.

Na Figura 27, o comportamento descrito é dado pelo exemplo do gráfico da simulação de Rhodamina B em meio líquido, onde apenas as configurações de equilíbrio são consideradas nos cálculos das macro-variáveis termodinâmicas, sendo que o estágio inicial a termalização, não é relevante para nossa análise.

Para garantir uma boa descrição do sistema é necessário associar a um bom modelo de potencial de interação U . Partimos de uma simulação onde as configurações são geradas aleatoriamente geralmente possuem energia de muito maior que a energia média do equilíbrio $U_0 \geq \langle U \rangle$, assim o processo de aceitação inicial consiste na escolha da configuração com

menor energia para o sistema. No começo do século XX, reconheceu-se que as forças moleculares não tinham natureza simples e a busca por uma lei única de força que descrevesse um sistema deu lugar às leis empíricas e semiempíricas para o potencial de interação molecular que descrevessem propriedades específicas. Foram observados que uma grande quantidade de potenciais diferentes podia descrever os mesmos resultados experimentais. Mostrando que as forças ou potenciais moleculares empíricos são de grande utilidade, entretanto não esclarecem a natureza dessas forças. De modo que a partir do desenvolvimento da mecânica quântica, foi possível entender a origem das forças moleculares e derivar expressões para o potencial de interação molecular. As forças moleculares são essencialmente de origem eletrostática e são descritas pela interação Coulombiana entre núcleos e elétrons. A equação de Schrödinger (3.02) descreve o movimento de núcleos e elétrons que seria a solução para a descrição das forças moleculares. Embora não se conheça a solução exata de (3.02) para mais de três corpos, existem simplificações que podem ser aplicadas e tornam o estudo das forças moleculares viável. Como descrito nas seções anteriores, a primeira simplificação é a aproximação de Born-Oppenheimer (seção 3.1.1). Com esta aproximação nós podemos resolver o problema eletrônico para configurações estáticas dos núcleos e deduzir a função de energia potencial U dependente das coordenadas nucleares e usar para determinar o movimento nuclear. A segunda simplificação baseia-se em que forças intermoleculares frequentemente são mais fracas que as forças intramoleculares, assim podem-se ignorar acoplamentos entre os movimentos intramoleculares e movimento da molécula. Assumindo um modelo de “molécula rígida” que é um exemplo que ignora estes acoplamentos, pois o potencial de interação molecular depende apenas da posição do centro de massa e da orientação das moléculas. Esta aproximação não se aplica as moléculas flexíveis como polímeros e ao estudo de certas propriedades como espectro vibracional onde o efeito das forças intermoleculares é observado na vibração intramolecular. A terceira que também está baseada na aproximação de Born-Oppenheimer é possível descrever o comportamento molecular através da mecânica clássica e da mecânica estatística completada por correções quânticas. Esta aproximação é adequada para a maioria dos meios líquidos. Os líquidos são meios densos onde as moléculas estão próximas e em constantes movimentos de translação e rotação. Para descrever os movimentos moleculares e das propriedades termodinâmicas de um sistema, são geralmente feitas por simulações computacionais que fazem um tratamento clássico-estatístico mecânico. O potencial de interação molecular pode ser escrito como,

$$U(r) = \sum_i u_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j} u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots \quad (3.69)$$

onde o primeiro termo u_1 é o potencial que atua em um corpo e representa o efeito de forças externas no sistema; o segundo termo u_2 é o potencial de pares que representa a interação entre dois corpos, $u_2 = u_2(r_{ij})$ onde $r_{ij} = |\vec{r}_i - \vec{r}_j|$; o terceiro termo u_3 é o potencial que representa a interação entre três corpos; u_4 representa a interação entre quatro corpos e assim sucessivamente. A contribuição do potencial de quatro corpos e ordens superiores é pequena em comparação a u_2 e u_3 . O potencial neste caso é truncado em u_3 , este termo é indiscutivelmente significativo em sistemas densos, entretanto as aproximações com potencial de pares são apropriadas para descrever propriedades de líquidos, sendo assim os efeitos médios de três corpos podem ser parcialmente incluídos através da definição de um potencial efetivo de pares [42],

$$U(r) = \sum_i u_1(\vec{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(\vec{r}_{ij}) \quad (3.70)$$

O potencial efetivo de pares representa todos os efeitos de muitos corpos. Conseqüentemente esta aproximação reproduz dados experimentais que expressam dependências com temperatura e densidade, enquanto que o potencial de pares real $u_2(r_{ij})$ não apresenta esta dependência. Sistemas líquidos que não sofrem efeito de forças externas, o potencial de interação de pares é dado por,

$$U(r) = \sum_i \sum_{j>i} u_2^{eff}(\vec{r}_{ij}) \quad (3.71)$$

Convenientemente o potencial de pares é dividido em duas partes, intramolecular e intermolecular. O potencial intramolecular descreve as mudanças geométricas ou distorções moleculares. O modelo clássico usado para este potencial é dado por,

$$U^{intra}(r) = \sum_{lig.} E_r (r_{ij} - r_{eq})^2 + \sum_{ang.} E_\theta (\theta_{ij} - \theta_{eq})^2 + \sum_{diedro} \frac{E_n}{2} [1 + \cos(n\psi_{ij} - \gamma)] \quad (3.72)$$

onde o primeiro termo descreve a variação na distância entre dois átomos ligados, o segundo termo descreve a distorção no ângulo entre três átomos ligados e o terceiro termo descreve os

possíveis mínimos de energia com respeito ao ângulo diedro entre quatro átomos. Em consequência da organização interna dos átomos em cada molécula, o potencial intermolecular apresenta dependência radial e angular. Entretanto devido a complexidade dos termos angulares, o potencial é descrito através do somatório dos potenciais atômicos, ou potenciais de sítios que descrevem a molécula. A interação entre duas moléculas a e b por [42],

$$U_{ab}^{inter} = \sum_i^{em_a} \sum_j^{em_b} U(\vec{r}_{ij}) \quad (3.73)$$

onde i são os sítios do sistema a, j são os sítios do sistema b e r_{ij} é a distancia entre os sítios i e j. o potencial intermolecular $U(r_{ij})$ mais utilizado na descrição de sistemas em fase líquida é o potencial Lennard-Jones (LJ) acoplado ao potencial de Coulomb [05, 43],

$$U(r_{ij}) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.74)$$

onde $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$; $\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma_i \sigma_j}$ ou $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2$; ε_i e σ_i são parâmetros LJ e q_{ij} é a carga do sitio i. O potencial Lennard-Jones [43] descrito pela equação,

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] = \frac{4\varepsilon\sigma^{12}}{r_{ij}^{12}} - \frac{4\varepsilon\sigma^6}{r_{ij}^6} \quad (3.75)$$

formada por dois termos um atrativo e outro repulsivo ε e σ , são parâmetros do potencial efetivo. Em sistema líquidos ε e σ podem ser interpretados como energia de ligação e distância para energia potencial zero [$U(\sigma) = 0$], respectivamente. Neste potencial a distancia de equilíbrio é $2^{1/6}\sigma$. O termo atrativo do potencial LJ ($1/r^6$) se baseia na descrição de forças eletrostáticas clássicas e quânticas: interação de Keesom, interação de Debye e interação de London [05, 44-47] que são os termos de longo alcance na interação de moléculas não carregadas. Embora o termo repulsivo do potencial LJ tenha razão física, sua forma funcional $1/r^{12}$ não o tem. Este funcional foi escolhido por descrever as propriedades observáveis de sistemas em fase sólida, líquida e gasosa, quando associado ao termo atrativo $1/r^6$. Compete a escolha adequada dos parâmetros LJ para que o potencial LJ faça uma boa descrição do

sistema, que devem ser estimados com base nos resultados experimentais de propriedades termodinâmicas e estruturais do sistema. Estes parâmetros são dependentes da temperatura e densidade, portanto o potencial LJ parametrizado para uma condição específica não deverá ser assumida para condições com variações de temperatura e densidade, principalmente se o sistema estiver próximo de uma transição de fase. O estudo de transições de fase através de simulação computacional implementados por potenciais clássicos do tipo LJ é extremamente delicado e difícil. Entretanto o potencial de Coulomb descreve as interações eletrostáticas dos momentos de múltiplos permanentes entre sistemas distintos [42, 43]. O agrupamento de configurações com as mesmas grandezas físicas, ou seja, sob mesmas condições de número de moléculas N , volume V e temperatura T , caracterizam o ensemble NVT. Em simulação computacional é necessária a escolha de um ensemble, pois no procedimento de simulação este muda de acordo com as características do sistema. Em um sistema onde N , V e T são mantidos constantes, as grandezas associadas a simulação como, potencial químico (μ), pressão (P) e energia (E), são variáveis e oscilam em torno de um valor médio. O ensemble NVT é conhecido como ensemble canônico muito utilizado em simulações de líquidos através de (MC), entretanto existem outros ensambles como NPT e μ PT. De modo que no limite termodinâmico ($N \rightarrow \infty$) todos os ensambles são equivalentes, porém geralmente as simulações são aplicadas a sistemas finitos, assim para estudar certo tipo de propriedade é necessário um ensemble adequado, dessa forma podemos considerar que sejam vantajosos um em relação aos outros [42]. Para estudarmos as propriedades estruturais de um sistema a partir de simulações (MC), comumente utilizamos a função de distribuição radial (RDF) de pares $G(r)$. Experimentalmente esta função é obtida através de experimentos de difração de raio-X ou espalhamento de raio-X. Ela fornece a probabilidade de encontrar um par de átomos a certa distância r , relativa à probabilidade esperada para um sistema de mesma densidade e uma distribuição totalmente aleatória. Esta última é chamada de distribuição de gás ideal. Em um sistema de átomos idênticos a RDF deve ser calculada como a média sobre todos os pares de átomos indistinguíveis.

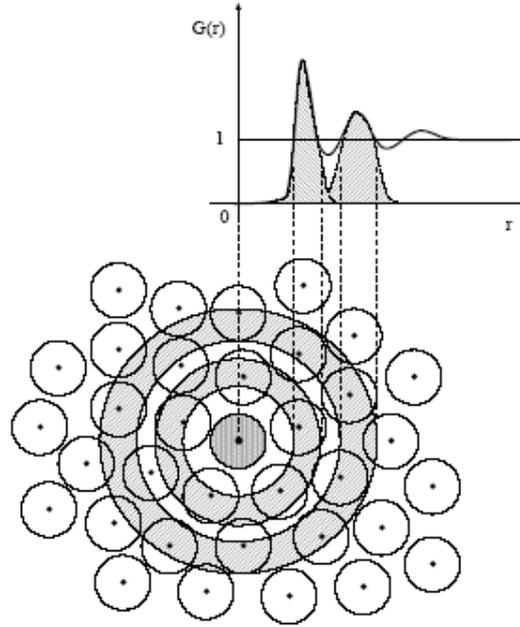


Figura 28 – Esquema ilustrativo da função de distribuição radial que corresponde ao número de moléculas solventes distribuídas radialmente em torno da molécula de soluto central, a integração dos picos de coordenação ($G(r)$) determina o número de moléculas que compõem a camada de solvatação.

A Figura 28 a seguir ilustra esquematicamente a camada de solvatação obtida pela função radial, onde os picos de coordenação correspondem ao número de moléculas incluídas nas camadas de solvatação. Na simulação a RDF entre átomos do tipo i e do tipo j , a função $G_{ij}(r)$ é calculada através do histograma de distâncias dos pares de átomos i e j , por [42]:

$$G_{ij}\left(r + \frac{1}{2}dr\right) = \frac{n_{ij}(r, r+dr)}{n^{id}(r, r+dr)} \quad (3.76)$$

onde $n_{ij}(r, r+dr)$ é o número de pares ij que estão separados por uma distância entre r e $r+dr$, e n^{id} é o número de pares equivalentes em um gás ideal de mesma densidade,

$$n^{id}(r, r+dr) = \frac{4\pi}{3} \rho \left[(r+dr)^3 - r^3 \right] \quad (3.77)$$

Integrando $G_{ij}(r)$ sob uma casca esférica, podemos analisar como o número de nanoestruturas que se distribuem radialmente em torno de outra,

$$N_s(r) = 4\pi \frac{N}{V} \int_0^r G_{ij}(r) r^2 dr \quad (3.78)$$

O número que resulta da integração dos picos das bandas como mostra a Figura 28 e é conhecido como número de coordenação que defini em números a quantidade de moléculas as camadas de solvatação. A segunda e terceira camada de solvatação está associada respectivamente, às integrações do segundo e terceiro picos da $G_{ij}(r)$. Ainda através da função de distribuição radial podemos avaliar o potencial efetivo como que os átomos do sistema interagem. Este potencial efetivo é resultante do campo médio de forças induzidas pelo meio e definido como o trabalho necessário para trazer dois átomos ou nanoestruturas de uma separação infinita a uma distância r . Resumindo a magnitude do potencial efetivo dita a probabilidade de encontrar dois átomos i e j em uma distância r e a distribuição é obtido através da $G_{ij}(r)$, calculada na simulação, para um ensemble a volume constante este potencial efetivo é dado por (3.79), considerando-se a energia livre de Helmholtz [48].

$$U_{ef}(r) = -kT \ln(G_{ij}(r)) \quad (3.79)$$

3.8.2 Ensemble NVT e Ensemble NPT

No formalismo clássico um “microestado” é um conjunto de valores num dado instante onde as coordenadas generalizadas, constituintes microscópicos das posições, e as velocidades são capazes de descrever um sistema. Para a mecânica quântica o micro-estado é descrito pela função de onda do sistema. Imaginemos descrever o comportamento dinâmico de um sistema macroscópico de matéria (gás, líquido ou sólido) classicamente, definiríamos o sistema constituído de N partículas microscópicas com $N \approx 10^{20}$, neste formalismo teríamos N equações diferenciais acopladas cujas soluções, descreveriam o micro-estado do sistema.

Estas soluções em particular comparariam as soluções experimentais macroscópicas (pressão, temperatura, densidade, corrente elétrica, etc.) essas quantidades macroscópicas são essencialmente somas das contribuições dos constituintes microscópicos, como no caso de corrente elétrica onde o tratamento microscópico estende-se ao nível eletrônico. Entretanto a verificação dos resultados teórico-experimental apresentaria variações abruptas, contrapondo-se aos valores de distância, posição e velocidade. Dessa forma, a Mecânica Estatística torna-se uma grande aliada na solução da descrição de sistemas moleculares através de processos

estocásticos. Para a estatística é possível obter através de médias estocásticas correspondência entre as variáveis macroscópicas a partir da constituição microscópica de um sistema macroscópico. Para a descrição apropriada de um sistema é necessária a escolha de um ensemble, definido como um conjunto muito grande ($N \rightarrow \infty$) de sistemas idênticos do ponto de vista macroscópico [42].

A distribuição desses sistemas nos diversos micro-estados classicamente seria a densidade de pontos em cada volume elementar dV , ou seja, a probabilidade de encontrar um sistema em um dado instante em determinado ponto dentro de volume, para a quântica a distribuição está relacionado à probabilidade de encontrar um sistema em um micro-estado m . Sendo assim a construção de um ensemble depende do conhecimento da distribuição de probabilidade para os micro-estados [43]. O método de simulação numérico (MC) está baseado em conceitos e princípios estabelecidos pela Mecânica Estatística de Equilíbrio, método destinado para o estudo das propriedades de sistemas materiais em estado de equilíbrio termodinâmico. Na mecânica estatística um sistema pode ser definido por um número pequeno de grandezas, como número de moléculas N , volume V e temperatura T . Configurações caracterizadas por este conjunto de grandezas formam um ensemble que corresponde ao NVT ou ensemble canônico, assim como o ensemble NPT conhecido também como ensemble isobárico-isotérmico. Ressaltamos que a escolha apropriada de um ensemble está associada às condições impostas pelo sistema. Propriedades termodinâmicas e estruturais de sistemas líquidos podem ser tomadas sobre a média do ensemble de estados microscópicos, segundo a mecânica estatística, a conversão destas informações em termos macroscópicos pode ser vistos pela energia interna, pressão, etc. Para calcular estas propriedades termodinâmicas são usadas as médias e flutuações de três grandezas obtidas durante a simulação à energia U , o primeiro virial $w = -(1/3)r(\partial U/\partial r)$ e o segundo virial $\Theta = (1/9)r(\partial(r\partial U/\partial r)/\partial r)$ [42] temos que,

$$\langle E \rangle = \frac{3+\nu}{2} NkT + \langle U \rangle \quad (3.80)$$

E é a energia interna e ν são os graus de liberdade além da translação, podemos também expressar o calor específico a volume constante C_v ,

$$\langle C_v \rangle = \frac{3+\nu}{2} Nk + \frac{\langle \delta U^2 \rangle}{kT^2} \quad (3.81)$$

onde $\langle \delta U^2 \rangle = \langle U^2 \rangle - \langle U \rangle^2$. Neste primeiro momento estamos expressando as grandezas para o ensemble NVT. Consequentemente os valores para pressão P, dado por:

$$\langle P \rangle = \frac{NkT + \langle w \rangle}{V} \quad (3.82)$$

Expressão para coeficiente de pressão térmica, γ_v :

$$\gamma_v = \frac{Nk}{V} + \frac{\langle \delta w \delta U \rangle}{VkT^2} \quad (3.83)$$

onde $\langle \delta W \delta U \rangle = \langle WU \rangle - \langle W \rangle \langle U \rangle$.

Compressibilidade isotérmica, κ_T :

$$\kappa_T^{-1} = \langle P \rangle - \frac{\langle \delta W^2 \rangle}{VkT} + \frac{\langle \Theta \rangle}{V} \quad (3.84)$$

onde $\langle \delta W^2 \rangle = \langle W^2 \rangle - \langle W \rangle^2$.

Coeficiente de expansão térmica, α_p :

$$\alpha_p = \kappa_T \gamma_v \quad (3.85)$$

Calor específico à pressão constante, C_p :

$$C_p = CV + VT\kappa_T\gamma_v^2 \quad (3.86)$$

Estas expressões podem ser deduzidas a partir das definições [42, 48]:

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v$$

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T$$

onde F é a energia livre de Helmholtz,

$$\gamma_v = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v$$

$$\kappa_T^{-1} = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T$$

O ensemble *NPT* também é adequado para estudar propriedades termodinâmicas e estruturais de sistemas líquidos, comparado ao ensemble canônico, a diferença na simulação está na variação do volume do sistema, ou seja, na simulação além das nanoestruturas que constituem o sistema serem movidas, o volume sofre mudança aleatoriamente. Segundo o critério de aceitação ou rejeição de novos volumes gera configurações com distribuição de probabilidade proporcional a $\rho_{NPT}(\Gamma_i) = e^{-(U_i + PV_i)/kT}$. O ensemble isotérmico-isobárico permite o cálculo das propriedades termodinâmicas onde também se considera os valores médios das oscilações, neste caso as três grandezas obtidas a partir da simulação são a energia U, volume V e entalpia configuracional $H_c = U + PV$, assim:

Entalpia, H

$$\langle H \rangle = \frac{3 + \nu}{2} NkT + \langle U \rangle + P \langle V \rangle \quad (3.87)$$

onde ν são os graus de liberdade além da translação.

Calor específico a pressão constante, C_p :

$$C_p = \frac{3+\nu}{2} N\kappa + \frac{\langle \delta H_c^2 \rangle}{kT^2} \quad (3.88)$$

onde $\langle \delta V^2 \rangle = \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle^2$.

Coeficiente de expansão térmica, α_p :

$$\alpha_p = \frac{1}{T} + \frac{\langle \delta V \delta H_c^2 \rangle}{\langle V \rangle kT^2} \quad (3.89)$$

onde $\langle \delta V \delta H_c^2 \rangle = \langle V H_c \rangle - \langle V \rangle \langle H_c \rangle$.

Coeficiente de pressão térmica, γ_V :

$$\gamma_V = \alpha_p / \kappa_T \quad (3.90)$$

Calor específico a volume constante, C_V :

$$C_V = C_p - \langle V \rangle T \alpha_p^2 / kT \quad (3.91)$$

Estas expressões podem ser deduzidas a partir das definições [48]:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$$

$$\kappa_T = -\frac{1}{\langle V \rangle} \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial P} \right)_T$$

$$\alpha_p = \frac{1}{\langle V \rangle} \left(\frac{\partial \langle V \rangle}{\partial T} \right)_p$$

O estudo das propriedades estruturais é calculado analogamente no ensemble canônico através da RDF, a diferença que em (3.78) a densidade ρ é substituída pela densidade média $\langle \rho \rangle$. As simulações no ensemble NPT são computacionalmente mais caras comparadas ao NVT, pois a quantidade de números aleatórios e testes de aceitação são maiores, isso implica dizer que simplificações adicionais não são consideradas para o NPT. Este ensemble contrário ao NVT é adequado para estudar sistemas próximos a transições de fase, de modo que transições de fase do tipo sólido \leftrightarrow líquido e líquido \leftrightarrow gás podem ser facilmente identificadas na evolução da variação do volume durante a simulação. Na Figura 29 este comportamento é facilmente exemplificado.

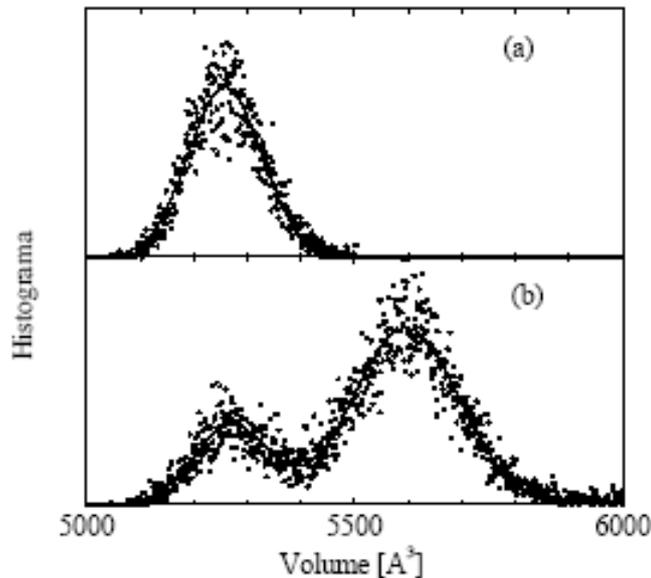


Figura 29 – O gráfico do histograma de volumes ilustra o comportamento da simulação de argônio líquido no ensemble NPT, realizada próximo a transição de fase sólido \leftrightarrow líquido, sob $P = 1.33$ atm e $T = 70$ K. A linha de convolução em (a) é referente ao estado sólido onde a média de $\langle V \rangle = 5262 \text{ \AA}^3$. Em (b) podemos observar que a linha de convolução apresenta dois picos referentes aos dois estados sólido $\langle V \rangle = 5270 \text{ \AA}^3$ e líquido $\langle V \rangle = 5596 \text{ \AA}^3$ [42].

O ensemble canônico requer cuidado quando usado próximo a uma transição de fase de 1ª ordem, pois é possível encontrar coexistência de fases em uma mesma configuração gerada, ou seja, o sistema divide-se em duas partes que se comportam como fases distintas. E esta coexistência de fases na mesma configuração é difícil de ser identificada, acarretando

erro ao cálculo das propriedades do sistema. Contrário ao perfil do comportamento de um sistema descrito pelo ensemble NPT.

3.8.3 Amostragem de Metropolis

Como mencionamos anteriormente o método MC é usado para gerar configurações segundo as características de cada ensemble. Assim como esta baseado no valor médio de ensemble, isto é, o valor médio de uma grandeza física mensurável. Obtemos uma propriedade média $\langle X \rangle$ através do cálculo da integral [05, 42].

$$\langle X \rangle = \int X(r) P(r) dr, \quad (3.92)$$

onde

$$P = \frac{e^{(-\beta U)} dr}{\int e^{(-\beta U)} dr}$$

Esta equação envolve todo o espaço de configurações, que a princípio pode ser obtido gerando-se todas as configurações de um sistema, ou seja, é possível obter um conjunto de configurações com probabilidades muito baixas de ocorrer, mas serão igualmente geradas tornando a amostragem ineficiente. Em outras palavras, o movimento que levam um sistema de muitas partículas tomarem conformações muito parecidas ou muito próximas que necessitariam de uma energia muito alta do sistema que corresponde a uma probabilidade muito baixa de ocorrer, portanto estas configurações devem ser evitadas pelo processo que requer resultados descorrelacionados para as médias das propriedades. Porém uma maneira foi desenvolvida segundo [05] como segue.

Se usarmos um número finito de configurações geradas, temos que,

$$\langle X \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\sum_{n=1}^N X(r) e^{(-\beta U(r))}}{\sum_{n=1}^N e^{(-\beta U(r))}} \quad (3.93)$$

A partir desta consideração tomamos agora um conjunto de configurações com certa probabilidade $p(r)$ de modo que transformaremos (3.93) em,

$$\langle X \rangle = \lim_{N \rightarrow \infty} \frac{\frac{1}{p(r)} \sum_{n=1}^N X(r) e^{(-\beta U(r))}}{\frac{1}{p(r)} \sum_{n=1}^N e^{(-\beta U(r))}} \quad (3.94)$$

A princípio $p(r)$ é a geradora de distribuições preferenciais, no método MC Metropolis a seleção de configurações é feita com respeito aos fatores de Boltzmann, que são necessários para o estudo de propriedades termodinâmicas. Assim,

$$p(r) = e^{-\beta U(r)} \quad (3.95)$$

Substituindo este valor em (3.95) temos,

$$\langle X \rangle = \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N X(r(n)) \quad (3.96)$$

onde $X(r(n))$ é o valor $X(r)$ das configurações geradas pela simulação. Como as configurações são geradas de acordo com o peso de Boltzmann $\langle X \rangle$ é a média simples das grandezas $X(r)$. No geral o essencial a ser observado pela técnica de amostragem de Metropolis são os estados gerados com probabilidade dada pelo fator de Boltzmann [42].

3.8.4 Cadeia de Markov

Uma forma de gerar distribuições de estados com pesos de probabilidade adequados é através do processo de Markov que geram infinitas configurações aleatórias. Atribuímos P_m a probabilidade de um sistema estar sob uma configuração específica m , sob um conjunto de coordenadas $r = (r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$. Definido a configuração inicial, queremos que o sistema faça uma transição, ou seja, o sistema deve adquirir uma nova configuração, passando de $r(m)$ para $r(n)$. Caracterizando esta nova transição pela transformação W_{nm} , portanto teremos a probabilidade P_n dada por [05, 42],

$$P_n = \sum_m W_{nm} P_m \quad (m \neq n) \quad (3.97)$$

Para que W_{nm} forme um cadeia de Markov é necessário aplicar sucessivas transformações sob o sistema inicial, definindo assim um número infinito de configurações. Portanto a transformação W_{nm} deve ser tal que a probabilidade de ocorrer uma transição $m \rightarrow n$ dependa apenas dos estados m e n , ou seja, estado inicial e final. Convenientemente explicitamos (3.97) na forma matricial [05, 42].

$$\bar{P} = \bar{W}\bar{P} \quad (3.98)$$

Considerando P_0 a probabilidade do estado inicial e após sucessivas transformações \bar{W} , definimos que,

$$\lim_{v \rightarrow \infty} \bar{W}^v \bar{P}_0 \rightarrow \bar{P} \quad (3.99)$$

Teremos um valor de convergência das transições onde temos,

$$\bar{P} = \bar{W}\bar{P} \quad (3.100)$$

Portanto \bar{W} deve satisfazer a condição $\sum_n W_{nm} = 1$.

É importante frisar que a probabilidade para que o sistema no estado n faça uma transição para um estado m e vice-verso, de modo que \bar{W} deve satisfazer (3.98) e (3.100). Esta propriedade é denominada de balanço detalhado que corresponde,

$$W_{nm} P_n = W_{mn} P_m \quad (3.101)$$

e ao princípio de reversibilidade microscópica, de modo que utilizando (3.101) e o termo $\sum_n W_{nm} = 1$, obtemos,

$$\sum_n W_{nm} P_n = \sum_n W_{nm} P_m = P_m \sum_n W_{nm} = P_m \quad (3.102)$$

Satisfazendo (3.101) outra possível solução para esta equação pode ser obtida assumindo que o sistema sempre mudará para uma configuração de maior probabilidade. Se $P_n > P_m$ então $W_{nm} = 1$, assim temos,

$$W_{nm}P_n = W_{mn}P_m \quad (3.103)$$

Desse modo teremos $W_{nm} = \frac{P_n}{P_m}$, isto significa que todos os estados (configurações) do sistema são acessíveis a partir de qualquer outro estado. Dessa maneira podemos escrever [05, 42],

$$\frac{P_n}{P_m} = e^{(-\beta[U(r(m))-U(r(n))])} \quad (3.104)$$

onde $U[r(n)]$ é a energia potencial da configuração n . No algoritmo de Metropolis consideramos [42],

$$W_{mn} = 1 \quad \text{se} \quad U(r(m)) - U(r(n)) < 0 \quad (3.105)$$

$$W_{mn} = \exp[-\beta[U(r(m)) - U(r(n))]] \quad \text{se} \quad U(r(m)) - U(r(n)) \geq 0 \quad (3.106)$$

Assim se a energia potencial associada com a mudança da configuração n para a configuração m for negativa, esta nova configuração é aceita. No entanto se a configuração gerada for positiva, aumentando a energia potencial, a nova configuração é aceita com a probabilidade igual ao exponencial em (3.104). Esta situação é ilustrada pela Figura 30.

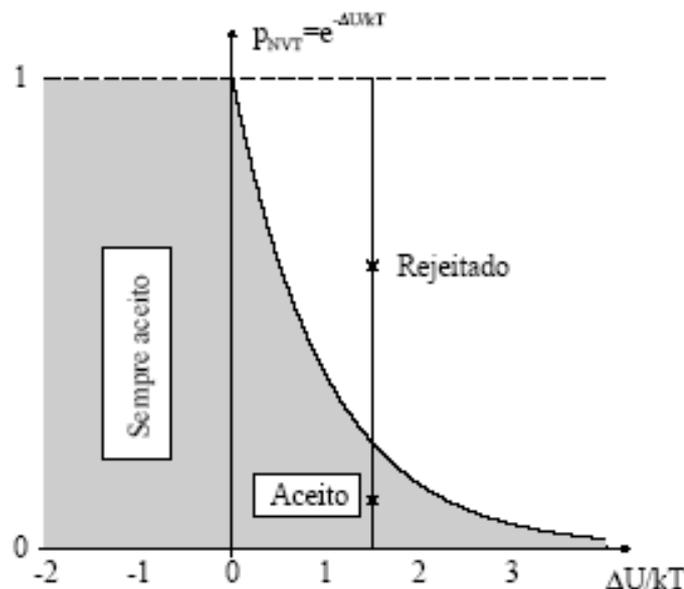


Figura 30 – Diagrama ilustrativo do algoritmo de Metropolis que indica a região de aceitação da técnica em função de kT [42].

Portanto pelo algoritmo de Metropolis as configurações do sistema são geradas e as médias das propriedades de interesse são obtidas como médias configuracionais. As configurações geradas em cada passo MC sofrem pequenas mudanças conformacionais. As sucessivas configurações originadas pela simulação são estatisticamente dependentes, ou correlacionadas. Estas não acrescentam novas informações às médias tornam-se assim indesejáveis à simulação. Sendo que uma simulação eficiente é aquela que demonstram poucas configurações correlacionadas. Uma forma de aumentar a eficiência é modificar o percentual de aceitação de novas configurações, adotando-se usualmente 50%. Existem duas quantidades que podem ser utilizadas para analisar a eficiência de uma simulação [03], o intervalo de correlação τ e a ineficiência estatística s , cuja relação entre estas quantidades é de $s \approx 2\tau$. Assim podemos analisar o grau de correlação entre as configurações e definir um intervalo para se obter configurações descorrelacionadas. O intervalo de correlação é definido como uma integral da função de auto-correlação $C(t)$,

$$\tau = \int_0^{\infty} C(t) dt \quad (3.107)$$

onde t significa intervalo de passos MC. À medida que t cresce $C(t)$ fica menos preciso desse modo não é factível fazer o cálculo do intervalo de correlação através da Equação (3.107). A forma usual de calcular τ é fazer a integração analítica da função que melhor ajuste a equação. Devido aos pontos gerados pela cadeia markoviana $C(t)$ apresenta um decaimento exponencial do tipo,

$$C(t) = \sum_i^n c_i e^{-t/\tau_i} \quad (\tau_1 > \tau_2 > \dots > \tau_n > 0) \quad (3.108)$$

Para este tipo de simulação foram observados dois tipos de comportamento,

$$C(t) = e^{-t/\tau} \quad (3.109)$$

$$C(t) = c_1 e^{-t/\tau_1} + c_2 e^{-t/\tau_2} \quad (3.110)$$

Em geral $\tau_1 \gg \tau_2$ que corresponde ao intervalo $\tau = c_1\tau_1 + c_2\tau_2$ para a Equação (3.107).

A Figura 31 é um exemplo para a autocorrelação calculada por simulação MC, para uma nanoestrutura de TPM (*Triphenylmethyl*) adicionada em meio aquoso.

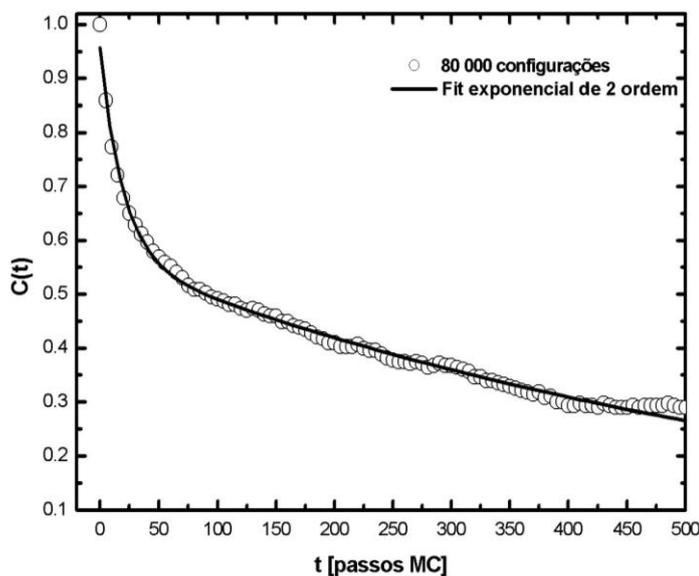


Figura 31 – Gráfico da função de Auto-Correlação, sistema em caixa cúbica, TPM adicionado a 1000 moléculas de água. Simulação com 17.8 % de configurações descorrelacionadas com intervalo de 760 com ajuste de 2ª ordem que melhor representa esta função.

3.9 Momento de Dipolo

O momento de dipolo clássico é calculado através do somatório do produto da carga líquida (carga puntiforme) localizada em cada núcleo pelo vetor posição nuclear, isto é [04],

$$\bar{\mu} = \sum_i q_i r_i \quad (3.111)$$

A definição correspondente para um cálculo mecânico quântico em uma molécula é [04],

$$\bar{\mu} = \langle \psi_0 | - \sum_{i=1}^N r_i | \psi_0 \rangle + \sum_A Z_A R_A \quad (3.112)$$

onde o primeiro termo é a contribuição quântica dos elétrons com carga -1 , e o segundo termo é a contribuição clássica dos núcleos de carga Z_A para o momento de dipolo [04]. Usando as regras de operadores para os elementos de matriz dos determinantes de Slater, teremos:

$$\bar{\mu} = -\sum_{\mu} \sum_{\nu} P_{\mu\nu} \langle \nu | r | \mu \rangle + \sum_A Z_A R_A \quad (3.113)$$

onde assume as componentes cartesianas $r = x, y, z$. Portanto esta é uma equação vetorial; para o cálculo do momento de dipolo é necessário adicionar à matriz densidade $P_{\nu\mu}$ as integrais de dipolo, dadas por:

$$\langle \nu | x | \mu \rangle = \int d\vec{r}_1 \phi_{\nu}^*(\vec{r}_1) x_1 \phi_{\mu}(\vec{r}_1) \quad (3.114)$$

Analogamente para as componentes y e z . Assim (3.113) caracteriza o momento de dipolo de uma molécula no estado fundamental, via Hartree-Fock. Cálculos para o momento de dipolo em estados excitados também são possíveis. Ressaltamos que interações do tipo íon-dipolo, dipolo-dipolo e outras [04], são freqüentes na formação de compostos. Sendo assim o momento de dipolo é um parâmetro influente em sistemas moleculares.

3.10 Densidade de Estados (DOS)

Na formação de nanoestruturas os átomos são aproximados de modo organizado e sujeitos aos princípios quânticos, os elétrons de cada átomo, portanto, ficam sujeitos às interações com átomos vizinhos, sendo assim seus níveis de energia soma-se formando bandas de energia, separadas por regiões proibidas de energia, conhecido por gap. Em outras palavras, o gap é a energia necessária para que um elétron da camada de valência seja transferido para a camada de condução, ou seja, diferença entre os estados de energia n , π para os estados de menor energia n^* e π^* . Para este estudo reportamos a Densidade de Estados (DOS, *Density of State*), que permite obter informações sobre o número de estados possíveis na banda de condução (elétrons) ou valência (buracos ou elétrons) por unidades de energia e volume. Análise dentro o estudo das propriedades de semicondutores uma das mais reportadas [49-52]. Atualmente a DOS é verificada no estudo de nanoestruturas orgânicas, como polímeros, compostos fotossensíveis e no estudo de pontos quânticos (QD, *Quantum Dots*), sistemas caracterizados como quase-zero-dimensional (Q-0D, *Quasi-zero-Dimensional*), partículas em confinamento quântico nas três direções espaciais, que apresentam propriedades semicondutoras [53]. Em notação do comportamento da DOS aos QDs, usualmente a interação entre eles decresce rapidamente com o aumento da separação

entre os mesmos. Esta separação pode ser estudada ao considerar uma caixa quântica, ou seja, em um confinamento quântico, de modo que possa ser analisado o comportamento da DOS para estes sistemas [53].

A densidade de estados é baseado no Princípio de Pauli, ou seja, cada estado pode conter apenas dois elétrons de spin desemparelhados. Há, no entanto duas maneiras distintas de se calcular a densidade de estados, a primeira envolve os modos normais, isto é o número de estados. A segunda forma envolve a integral do momento no espaço de fase em n dimensões (n-D). A definição usual da DOS é o número de estados no intervalo de energia que vai de E a E + dE, onde na relação,

$$G = \frac{N}{V} \quad (3.135)$$

N é o número total de estados ou modos, esta definição corresponde à densidade de estados por unidade de volume. Entretanto a definição para DOS é dada por:

$$g = \frac{dG}{dE} = n^\circ \text{ de estados de } E \text{ a } E + dE \quad (3.136)$$

O volume no espaço de fase consiste na posição e momento de uma partícula, tal que o elemento de volume no espaço de fase é obtido por, $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta p_x \Delta p_y \Delta p_z = (2\pi\hbar)^3$. Para sistemas com apenas um grau de liberdade a Equação (xx) é reduzido ao termo unidimensional (1-D), segundo o princípio de Heisenberg $\Delta x \Delta p_x = (2\pi\hbar)$. Usando a relação de De Broglie ($p = \hbar k$), onde k é o vetor de onda no volume do espaço de fase. Assim o volume no espaço de fase pode ser escrito como, $\Delta x \Delta y \Delta z \Delta k_x \Delta k_y \Delta k_z = (2\pi)^3$. De modo que G no espaço de fase é denotado por:

$$G = \frac{1}{h^n} \int d^n p \quad (3.137)$$

Partindo da definição dada por (3.137), ao substituímos os referidos valores da relação de dispersão e diferenciamos com respeito a E obtemos g. Podemos definir a DOS em n-D,

assim se confinarmos uma partícula não-relativística em uma caixa de tamanho L, temos a seguinte relação de dispersão,

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (3.138)$$

onde $p = \hbar k$, sendo k é o vetor de onda em termos de E, temos

$$k = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} \Rightarrow \frac{dk}{dE} = \sqrt{\frac{m}{2\hbar^2 E}} \quad (3.139)$$

A partir dessas considerações podemos obter as seguintes relações para DOS. Em 3-D temos para N a expressão,

$$N(k) = \frac{1}{8} \frac{4\pi k^3}{3} \frac{L_x L_y L_z}{\pi^3} \quad (3.140)$$

assim

$$G = \frac{N}{L_x L_y L_z} = \frac{k^2}{6} \frac{1}{\pi^2} = \frac{1}{6} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\pi^2} \quad (3.141)$$

Sendo assim obtemos a expressão,

$$g = \frac{1}{4} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \frac{1}{\pi^2} E^{1/2} \quad (3.142)$$

No espaço de fase termos,

$$G = \frac{1}{h^3} \int d^3 p = \frac{4\pi}{h^3} \int p^2 dp = \frac{4\pi}{h^3} \int (\hbar k)^2 \hbar dk = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int E^{1/2} dE \quad (3.143)$$

logo,

$$g = \frac{dG}{dE} = \frac{1}{4\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (3.144)$$

Podemos verificar que (3.142) e (3.144) são expressões para a DOS, onde em ambas apresentam o mesmo valor a partir de cálculos distintos, modos normais e no espaço de fase, respectivamente. Assim temos para 2D e 1D, dados a seguir por,

$$N(k) = \frac{\pi k^3}{4} \frac{L_x L_y}{\pi^2} \quad (3.145)$$

Onde N neste considera uma caixa de largura L_x e comprimento L_y , de modo que teremos o comportamento em duas dimensões para G, expresso por;

$$G = \frac{k^2}{4\pi} = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right) \quad (3.146)$$

por fim obtemos g em 2D, dado por:

$$g = \frac{dG}{dE} = \frac{d}{dE} \left(\frac{1}{4\pi} \frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{3/2} = \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \quad (3.147)$$

No espaço de fase teremos G e g, expressos por,

$$G = \frac{1}{h^2} \int d^2 p = \frac{1}{h^2} \int p dp \int_0^{2\pi} d\theta = \frac{1}{h^2} \pi p^2 = \frac{\pi \hbar^2}{h^2} k^2 = \frac{1}{4\pi} \frac{2mE}{\hbar^2} \quad (3.148)$$

logo,

$$g = \frac{dG}{dE} = \frac{d}{dE} \left(\frac{1}{4\pi} \frac{2mE}{\hbar^2} \right) = \frac{1}{4\pi} \frac{2m}{\hbar^2} \quad (3.149)$$

Em notação unidimensional, consideramos uma caixa de tamanho L, de modo que as expressões para G e g, em modos normais são dadas por,

$$N(k) = \frac{kL}{\pi} \quad (3.150)$$

logo,

$$G = \frac{N}{L} = \frac{k}{\pi} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (3.151)$$

g é dado por:

$$g = \frac{dG}{dE} = \frac{d}{dE} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{m}{2\hbar^2 E} \right)^{1/2} \quad (3.152)$$

No espaço de fase temos G e g dados respectivamente por,

$$G = \frac{1}{\hbar^2} \int dp = \frac{1}{h} p = \frac{1}{h} \hbar k = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{mE}{2\hbar^2} \right)^{1/2} \quad (3.153)$$

$$g = \frac{dG}{dE} = \frac{d}{dE} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{1/2} \frac{1}{\pi} = \frac{1}{\pi} \left(\frac{m}{2\hbar^2 E} \right)^{1/2} \quad (3.154)$$

A Figura 32, mostra as transições da DOS de 3-D (linha de convolução azul), notação para um sistema volumétrico (bulk), 2-D (linha de convolução vermelha) para poço quântico (*quantum well*), assim como o comportamento unidimensional (linha verde), que define o estudo de fios quânticos (*quantum wire*), e a notação de DOS para QDs de dimensão Q-0D (linha preta) denotados por singularidade de Van Hove [54-56].

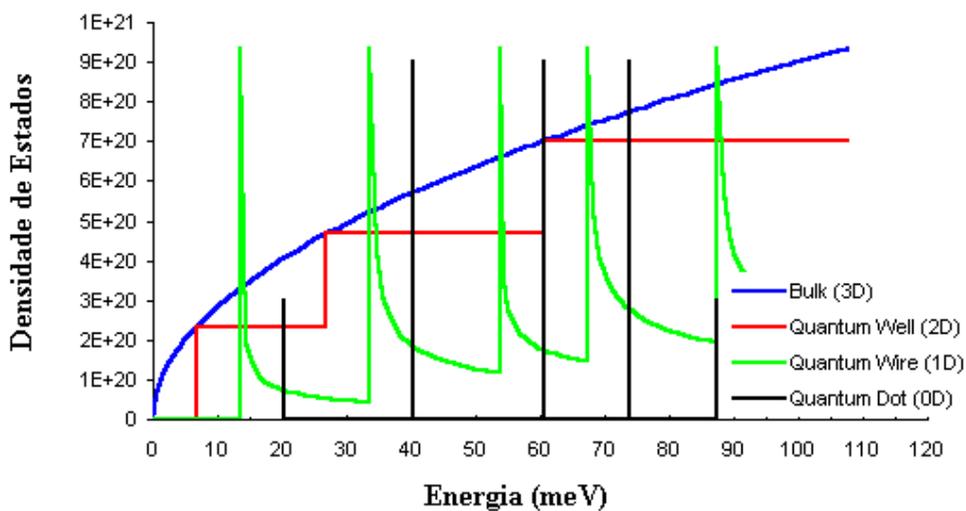


Figura 32 – Redução n-D da Densidade de Estados de um semiconductor. Bulk (3D azul), poço quântico (2D vermelho), forma linear fio quântico (1D verde) e ponto quântico (Q0D preto).

As transições de 3-D para Q0D estão associados a miniaturização dos sistemas, haja vista que através da DOS é possível determinar as propriedades condutoras e semicondutoras de Nanotubos de Carbono (NTC) [21] bem como em dispersões em fase líquida [57- 59].

Referências

- [01] Hyperchem 6.0, Hypercube Inc. Gainesville (EUA). 2002.
- [02] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, N. Rega, P. Salvador, J.J. Dannenberg, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian 98, Revision A.11.4, Gaussian, Inc.: Pittsburgh PA, 2002.
- [03] K.Coutinho, S. Canuto, DICE Manual, versão 2.9 (2003), última atualização 30/05/2005, São Paulo 2005.
- [04] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Structure Theory*, Editora Dover, New York, 1996.
- [05] J.D.M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004.
- [06] J.A. Pople, D. Santry, G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, 5129-5135, 1965.
- [07] J.A. Pople, G.A. Segal, *J. Chem. Phys.*, **43**, 5136-5149, 1965.
- [08] J. D. Bene, H.H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, **48**, 1807-1813, 1968.
- [09] J. Ridley, M.C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta.*, **42**, 223-236, 1976.
- [10] A.D. Bacon, M.C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta.*, **53**, 21-54, 1979.
- [11] J.D. Head, M.C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.*, **122**, 264-270, 1985.
- [12] J.D. Head, M.C. Zerner, *Chem. Phys. Lett.*, **131**, 359-366, 1986.
- [13] W.D. Anderson, W.D. Edwards, M.C. Zerner, *Inorg. Chem.*, **25**, 2728-2732, 1986.
- [14] W.D. Edwards, M.C. Zerner, *Theoret. Chim. Acta.*, **72**, 347-361, 1987.
- [15] R.L. Doretto, *Estrutura Eletrônica de Polímeros Tri-heterocíclicos Baseados em Furano e Tiofeno*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade Estadual de Campinas, 2000.
- [16] J.A. Pople, D. Beveridge, P. Dobosh, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026-2033, 1967.
- [17] R.C. Bingham, M.J.S. Dewar, D.H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285-1293, 1975.

- [18] M.J.S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 4899-4907, 1976.
- [19] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3902-3909, 1985.
- [20] J.J.P. Stewart. *J. Comput. Chem.*, **10**, 209-220, 1989.
- [21] A.C.M. Carvalho, *Estrutura Eletrônica de Nanotubos de Nitreto de Carbono*. Tese de Doutorado, Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2004.
- [22] D. Trzesniak, *Modelagem Quântica de Inibidores Enzimáticos*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2002.
- [23] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864-B871, 1964.
- [24] N.H. Morgon. *Estudo da Função Peso do Método da Coordenada Geradora Aplicada a Sistemas Atômicos e Moleculares*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 1994.
- [25] The Nobel Prize in Chemistry 1998. Disponível em:
<<http://www.nobel.se/chemistry/laureates/1998/>> 07/04.
- [26] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev.*, **140**, A1133-A1138, 1965.
- [27] B.H. Besler, K.M. Merz Jr., P.A. Kollman, *J. Comp. Chem*, **11**, 431-439, 1990.
- [28] C.M. Breneman, K.B. Wiberg, *J. Comp. Chem*, **11**, 361-373, 1990.
- [29] E.G. Borges, Y. Takahata, *Quím. Nova*, **25**, 1061-1066, 2002
- [30] F. Martin, H. Zipse, *J. Comput Chem.*, **26**, 97-105, 2005.
- [31] V.E. Barlette, L.C.G. Freitas, *Quím. Nova*, **22**, 254-262, 1999.
- [32] R. Eisberg, R. Resnick, *Física Quântica, Átomos, Moléculas, Sólidos Núcleos e Partículas*, Editora Campus, Rio de Janeiro, 1979.
- [33] V.E. Barlette, F.L.L. Garbujo, L.C.G. Freitas, *J. Mol. Engineering, special issue in Molecular Modeling*, **7**, 439-455, 1997.
- [34] H.A. Carlson, T.B. Nguyen, M. Orozco, W.L. Jorgensen, *J. Comp. Chem*, **14**, 1240-1255, 1993.
- [35] A.L.L. Sinoti, J.R.S. Politi, L.C.G. Freitas, *J. Braz. Chem. Soc.*, **7**, 133 – 141, 1996.
- [36] W.L. Jorgensen, J.M. Briggs, M.L. Contreras, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1683-1686, 1990.
- [37] W.L. Jorgensen, J. Chandrasenkar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein, *J. Chem. Phys.*, **79**, 926-935, 1983.
- [38] W.L. Jorgensen, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 1657-1666, 1988.
- [39] W.L. Jorgensen, J.D. Madura, C.J. Swenson, *J. Am. Chem. Soc.*, **106**, 6638-6646, 1984.

- [40] W.L. Jorgensen, *J. Phys. Chem.*, **90**, 1276-1284, 1986.
- [41] W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc.*, **118**, 11225-11236, 1996.
- [42] K. Coutinho, "*Método Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos*", publicado no Livro de Resumos da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, 48-73, 2000.
- [43] C. Scherer, *Métodos Computacionais da Física*, Editora Livraria da Física, São Paulo, 2005.
- [44] Forças a Distâncias Microscópicas. Disponível em:
<<http://www.cbpf.br/~nanos/Apostila/03.html>>. 07/06.
- [45] Forças de Van Der Waals. Disponível em:
<http://www.qmc.ufsc.br/quimica/pages/especiais/revista_especiais_forcas_intermoleculares.html>. 07/06.
- [46] Van Der Waals. Disponível em :
<http://pt.wikipedia.org/wiki/For%C3%A7as_de_van_der_waals>. 06/06.
- [47] F. Martins, *Non-linear Analysis of Dynamic AFM on Charged, Semiconductor Surfaces*. Relatório de Estágio, Faculdade de Ciências, Universidade de Lisboa, 2003.
- [48] S. Salinas, *Introdução à Física Estatística*, Editora Edusp, São Paulo, 2005.
- [49] L. De Boni, *Não linearidades Ópticas em Azocompostos*. Tese Doutorado, Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, 2004.
- [50] J.M. Caillol, D. Levesque, *Phys. Rev. B*, **33**, 499-509, 1986.
- [51] J.M. Mintmire, C.T. White, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2506-2509, 1998.
- [52] S. Rols, Z. Benes, E. Anglaret, J.L. Sauvajol, P. Papaneck, J.E. Fischer, G. Coddens, H. Shober, A.J. Dianoux, *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 5222-5225, 2000.
- [53] O. Tal, Y. Rosenwaks, Y. Preezant, N. Tessler, C.K. Chan, A. Kahn, *Phys. Rev. Lett.*, **95**, 256405 (1-4), 2005.
- [54] S.J. Lee, N.H. Shin, J.J. Ko, M.J. Park, R. Kümmel, *Sem. Scien. Tech.*, **7**, 1072-1079, 1992.
- [55] J.W. Mintmire, C.T. White, *Phys. Rev. Lett.*, **81**, 2506-2509, 1998.
- [56] P. Kim, T.W. Odom, J. Huang, C.M. Lieber, *Phys. Rev. Lett.*, **82**, 1772-1784, 1999.
- [57] P. Udomsamuthirun, C. Kumvongsa, A. Burakorn, P. Changkanarth, S. Yoksan, *Phys. C*, **425**, 149-154, 2005.
- [58] Q. Yan, R. Faller, J.J. de Pablo, *J. Chem. Phys.*, **116**, 8745-8749, 2002.
- [59] P.C. Do Couto, R.C. Guedes, B.J.C. Cabral, *Bra. J. Phys.*, **34**, 42-47, 2004.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4.1 Resultados Teóricos: Simulação MQ/MC

Neste capítulo descreveremos os resultados teóricos obtidos através dos métodos Mecânico-Quântico e Monte Carlo, que associaremos as metodologias experimentais de nanomanipulação Sol-Gel e dispositivos nanoestruturados do tipo blendas. Os sensores de gases como os de óxidos metálicos semicondutores são largamente estudados e amplamente utilizados nos diversos tipos de ambientes desde os industriais aos domésticos [01], como os sensores de gás de dióxido de estanho (SnO_2) e óxido de zinco (ZnO), que apresentam propriedades características como, alta condutividade, estabilidade térmica, mecânica e química, bem como alta transparência na região do visível. São utilizados no desenvolvimento de células solares, dispositivos óptico-eletrônicos e como displays de cristal líquido [02]. Em contra partida, recentemente os compostos orgânicos tem demonstrado grandes aplicabilidades no desenvolvimento de dispositivos nanoestruturados a partir de filmes finos funcionais [03, 04]. Várias técnicas de fabricação são empregadas no desenvolvimento de dispositivos nanoestruturados, tais como CVD, Spin Coating, Sol-Gel [01]. Nos últimos anos, a técnica Sol-Gel tem sido largamente empregada no desenvolvimento de dispositivos nanoestruturados, como sensor de gás para respostas ópticas sob variação de pH [04]. Esta técnica possibilita a incorporação e imobilização de moléculas em matrizes sólidas, sem que as propriedades das estruturas moleculares incorporadas sejam alteradas [05, 06]. É uma técnica comparável à deposição de filmes finos LB [03], pois asseguram as propriedades ópticas (transparência) aos filmes sintetizados a baixas temperaturas, favorecendo a incorporação de materiais orgânicos com a vantagem de ser diferencialmente uma técnica simples de baixo custo [07]. Nosso objetivo é demonstrar o comportamento dos compostos orgânicos Vermelho de Metila e POPOP em Gel/APP sob variações de pH [08], através de simulações que retratam o comportamento dos mesmos sob os efeitos das técnicas de Sol-Gel, bem como o comportamento dos compostos quando dispostos em dispositivos nanoestruturados como camadas ativas.

4.1.1 Vermelho de Metila

Inicialmente as estruturas químicas de Vermelho de Metila (Figura 3) sob as formas: básica e ácidas (isoeletrônica e zwitteriônica), foram otimizadas pelo método semiempírico PM3 e posteriormente foram otimizadas através do método *ab initio* Hartree-Fock associado à função de base polarizada 6-31G*, com análise de carga CHELPG. As Tabelas 2, 3 e 4, mostram o resultado para as cargas resultantes dos cálculos HF/6-31G* e os parâmetros LJ, σ e ϵ obtidos através das OPLS [09], que serão utilizados sequencialmente na simulação Monte Carlo para descrever o comportamento dos sistemas em meio líquido. A simulação MC consiste na adição de VM (forma básica e ácidas) em 1000 moléculas de água, resultando em três sistemas distintos. Os cálculos da simulação foram realizados utilizando *ensemble* canônico NVT a 298K sob pressão de 1atm e densidade de 0.9966 g/cm³, assumimos uma caixa cúbica de tamanho L, cujo valor médio entre os sistemas de VM foi de 31.2 Å (Tabela 5). Para obtermos os estágios de simulação sob raio de corte $r_c = L/2$, foram necessários 8×10^{10} passos MC (termalização) e 10×10^{10} passos MC (equilíbrio). Em [10] W.R. Rocha e colaboradores propõem a redução do número de configurações através da análise da função de auto-correlação de energia, que reduz o número de cálculos de estrutura eletrônica durante a simulação utilizando apenas as configurações descorrelacionadas, que serão configurações de *input* para os cálculos de transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ através do método ZINDO/S.

Tabela 2 – Parâmetros carga (CHELPG)/ HF/6-31G*, σ e ϵ (LJ) descritos pelas OPLS. Parâmetros para estrutura de Vermelho de Metila forma básica.

Átomos	q (e ⁻)	ϵ (Kcal. Mol ⁻¹)	σ (Å)
C ₁	-0.081890	0.076	3.550
C ₂	-0.133413	0.070	3.550
C ₃	0.375251	0.070	3.550
C ₄	-0.273298	0.076	3.550
C ₅	-0.101982	0.076	3.550
C ₆	-0.183572	0.076	3.550
N ₇	-0.200635	0.170	3.250
N ₈	-0.316543	0.170	3.250
C ₉	0.466515	0.076	3.550
C ₁₀	-0.243403	0.076	3.550
C ₁₁	-0.193652	0.076	3.550
C ₁₂	0.316306	0.076	3.550
C ₁₃	-0.215873	0.076	3.550
C ₁₄	-0.283482	0.076	3.550
C ₁₅	0.805170	0.105	3.750
O ₁₆	-0.802426	0.210	2.960
O ₁₇	-0.731080	0.210	2.960
N ₁₈	-0.519451	0.170	3.250
C ₁₉	0.061885	0.066	3.500
C ₂₀	0.106962	0.066	3.500
H ₂₁	0.122297	0.030	2.420
H ₂₂	0.135635	0.030	2.420
H ₂₃	0.088262	0.030	2.420
H ₂₄	0.093875	0.030	2.420
H ₂₅	0.165289	0.030	2.420
H ₂₆	0.152391	0.030	2.420
H ₂₇	0.138452	0.030	2.420
H ₂₈	0.129811	0.030	2.420
H ₂₉	0.018152	0.030	2.500
H ₃₀	0.015105	0.030	2.500
H ₃₁	0.043703	0.030	2.500
H ₃₂	0.004904	0.030	2.500
H ₃₃	0.015025	0.030	2.500
H ₃₄	0.025711	0.030	2.500

Tabela 3 – Parâmetros carga (CHELPG)/ HF/6-31G*, σ e ϵ (LJ) descritos pelas OPLS. Parâmetros para estrutura de Vermelho de Metila forma ácida isoeletrônica.

Átomos	q (e-)	ϵ (Kcal. Mol ⁻¹)	σ (Å)
C ₁	-0.067696	0.076	3.550
C ₂	-0.211176	0.076	3.550
C ₃	0.369219	0.076	3.550
C ₄	-0.232594	0.076	3.550
C ₅	-0.046682	0.076	3.550
C ₆	-0.160558	0.076	3.550
N ₇	-0.182728	0.170	3.250
N ₈	-0.235164	0.170	3.250
C ₉	0.274874	0.066	3.500
C ₁₀	-0.024031	0.076	3.550
C ₁₁	-0.398790	0.076	3.550
C ₁₂	0.427344	0.076	3.550
C ₁₃	-0.342201	0.076	3.550
C ₁₄	-0.143466	0.076	3.550
C ₁₅	0.802295	0.105	3.750
O ₁₆	-0.620443	0.210	2.960
O ₁₇	-0.617599	0.170	3.120
N ₁₈	-0.410360	0.170	3.250
C ₁₉	0.141158	0.066	3.500
C ₂₀	0.077912	0.066	3.500
H ₂₁	0.137441	0.030	2.420
H ₂₂	0.129577	0.030	2.420
H ₂₃	0.114512	0.030	2.420
H ₂₄	0.119322	0.030	2.420
H ₂₅	0.063548	0.030	2.420
H ₂₆	0.201322	0.030	2.420
H ₂₇	0.187862	0.030	2.420
H ₂₈	0.110828	0.030	2.420
H ₂₉	0.441153	0.000	0.000
H ₃₀	-0.013278	0.030	2.500
H ₃₁	-0.000580	0.030	2.500
H ₃₂	0.037983	0.030	2.500
H ₃₃	0.010451	0.030	2.500
H ₃₄	0.002331	0.030	2.500
H ₃₅	0.058217	0.030	2.500

Tabela 4 – Parâmetros carga (CHELPG)/ HF/6-31G*, σ e ϵ (LJ) descritos pelas OPLS. Parâmetros para estrutura de Vermelho de Metila forma ácida zwitteriônica.

Átomos	q (e-)	ϵ (Kcal. Mol ⁻¹)	σ (Å)
C ₁	-0.050255	0.070	3.550
C ₂	-0.246662	0.070	3.550
C ₃	0.250174	0.076	3.550
C ₄	-0.123513	0.070	3.550
C ₅	-0.092270	0.070	3.550
C ₆	-0.135137	0.070	3.550
N ₇	-0.077796	0.170	3.250
N ₈	-0.250298	0.170	3.250
C ₉	0.274516	0.076	3.550
C ₁₀	-0.200536	0.070	3.550
C ₁₁	-0.277489	0.070	3.550
C ₁₂	0.387664	0.070	3.550
C ₁₃	-0.319550	0.070	3.550
C ₁₄	-0.125908	0.070	3.550
C ₁₅	0.864311	0.105	3.750
O ₁₆	-0.598020	0.210	2.960
O ₁₇	-0.604004	0.210	2.960
N ₁₈	-0.360934	0.170	3.250
C ₁₉	0.093512	0.066	3.500
C ₂₀	0.063993	0.066	3.500
H ₂₁	0.124847	0.030	2.420
H ₂₂	0.086511	0.030	2.420
H ₂₃	0.122461	0.030	2.420
H ₂₄	0.119138	0.030	2.420
H ₂₅	0.188553	0.030	2.420
H ₂₆	0.155392	0.030	2.420
H ₂₇	0.172888	0.030	2.420
H ₂₈	0.124789	0.030	2.420
H ₂₉	0.013911	0.000	0.000
H ₃₀	0.006829	0.000	0.000
H ₃₁	0.048480	0.000	0.000
H ₃₂	0.008490	0.000	0.000
H ₃₃	0.015566	0.000	0.000
H ₃₄	0.063066	0.000	0.000
H ₃₅	0.277279	0.000	0.000

As Figuras 33, 34 e 35 mostram as Funções de Auto-Correlação e o melhor ajuste para cada curva dado pelo decaimento exponencial de segunda ordem. Integrando os ajustes $C(i)$, obtemos $\tau \sim 241,5$ e $s \cong 483$, $\tau \sim 237,5$ e $s \cong 475$ e $\tau \sim 246$ e $s \cong 492$, para as formas de VM (básico, isoeletrônico, zwitteriônico) respectivamente.

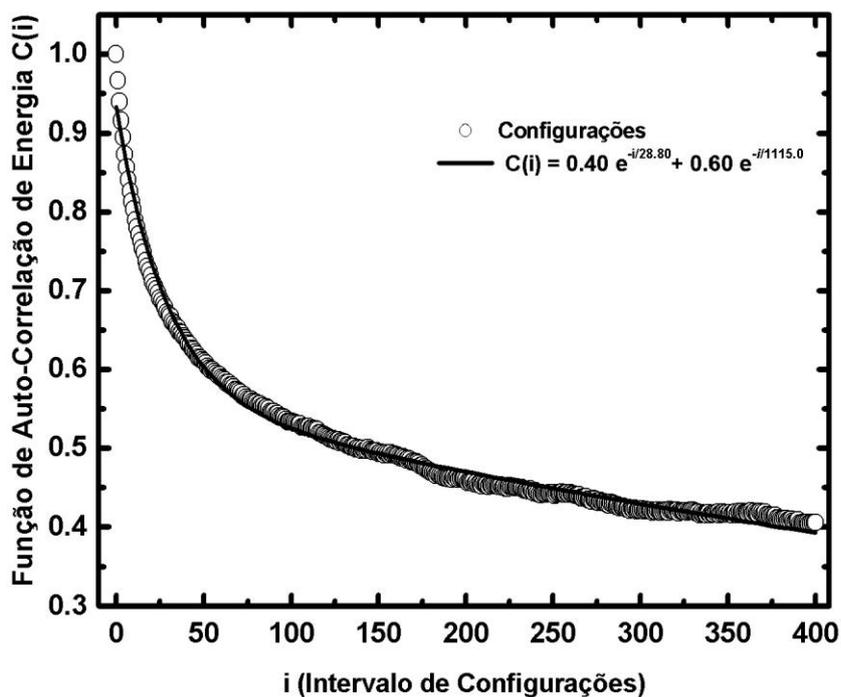


Figura 33 – Função de Auto-Correlação de Energia $C(i)$ por intervalos de configurações (i). VM forma básica com intervalos de 483 configurações, 20 % decorrelacionadas.

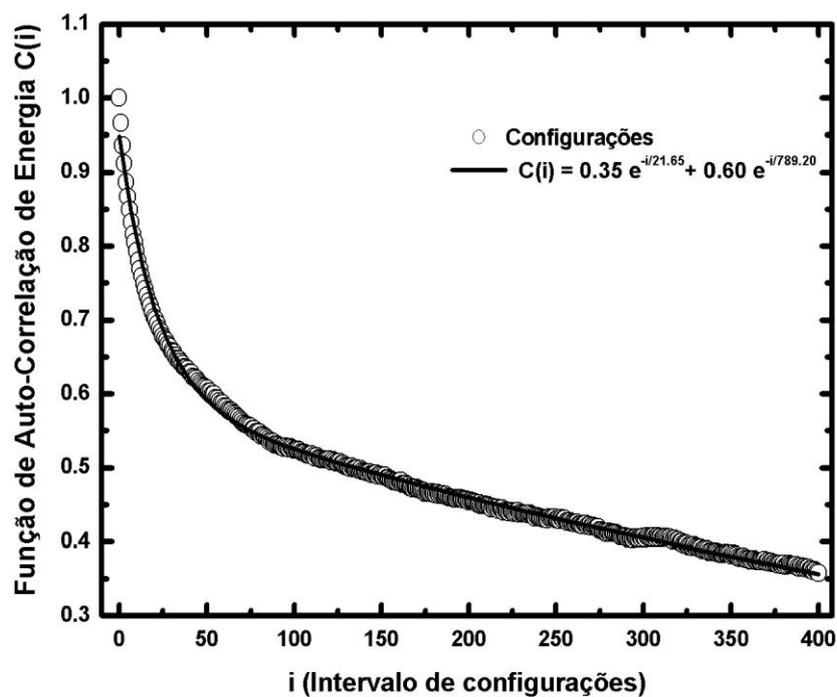


Figura 34 – Função de Auto-Correlação de Energia $C(i)$ por intervalos de configurações (i). VM forma isoeletrônica com intervalos de 475 configurações, 20 % decorrelacionadas.

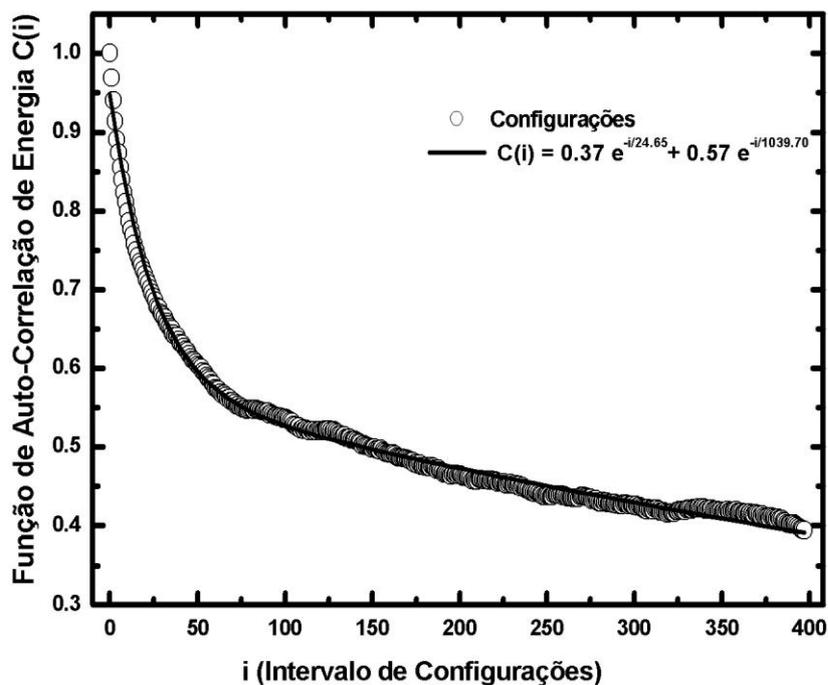


Figura 35 – Função de Auto-Correlação de Energia $C(i)$ por intervalos de configurações (i). VM forma zwitteriônica com intervalos de 492 configurações, 20 % decorrelacionadas.

No estágio de equilíbrio da simulação 10×10^9 [configurações / (passos MC)] foram geradas, das quais foram selecionadas sob critério de variação de energia, aproximadamente 800 configurações descorrelacionadas, separadas por um intervalo médio de aproximadamente ~ 483 configurações. Ressaltamos que em nossos cálculos as configurações foram separadas no intervalo de 500 configurações para termos um melhor ajuste do número de moléculas que constituem as camadas de solvatação. Portanto a Função de Auto-Correlação é um importante parâmetro na seleção e redução de configurações utilizadas em cálculos QM [10]. Para analisarmos o efeito do número de moléculas de solvente (água) em torno das nanoestruturas de VM nós utilizamos a função de distribuição radial (RDF) de primeiros vizinhos ou MDDF (Figura 36), que define as camadas de solvatação em torno do soluto [11]. Para o sistema VM básico a MDDF apresentou duas regiões bem definidas entre as moléculas mais próximas. Onde a primeira região mais próxima ao soluto (VM) (Figura 37) é definida pelo primeiro pico de coordenação em aproximadamente 1.75 Å (linha sólida) no intervalo entre [(1.35 - 2.05) Å] cuja integração do intervalo se obtém uma primeira região que denominamos de micro-camada de solvatação.

O segundo pico está situado em aproximadamente 2.65 Å no intervalo de [2.05 Å – 4.55 Å], a integração deste intervalo para todas as curvas obteve-se uma segunda região que denominamos de primeira-camada de solvatação.

Na Figura 36 estão representadas as linhas de convolução dos picos de coordenação que corresponde as camadas de solvatação, para a forma de VM básico (linha sólida) podemos observar duas regiões de solvatação onde a micro-camada é definida no intervalo de [1.35 – 2.0] Å que sob integração obteve-se 6 moléculas de água mais próximas do soluto, observou-se também uma segunda região referente a primeira-camada de solvatação no intervalo de [2.0 – 4.55] Å com 77 moléculas de água; a forma isoeletrônica (linha pontilhada) apresentou micro-camada localizada entre [1.4 -1.9] Å, cuja integral sobre este intervalo corresponde a 3 moléculas de água na micro-camada de solvatação, a primeira camada está inserida no intervalo de [1.9 - 4.3] Å onde encontramos 77 moléculas de água. Entretanto para a forma zwitteriônica (linha tracejada) encontramos apenas uma região compreendida entre 2.0 a 4.3 Å que corresponde à primeira camada com 73 moléculas de água.

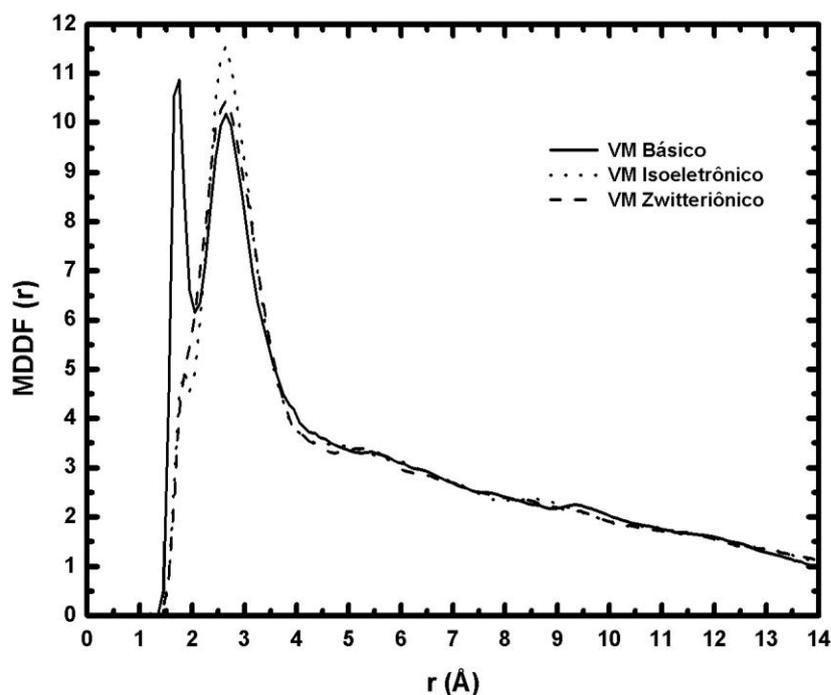
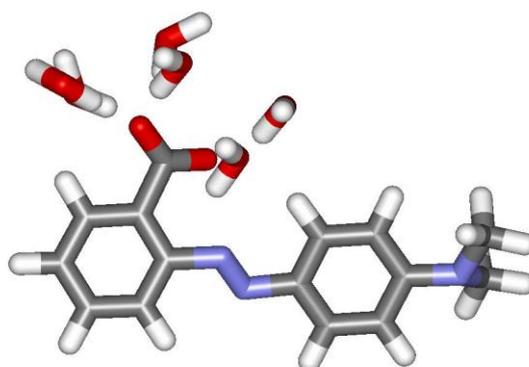
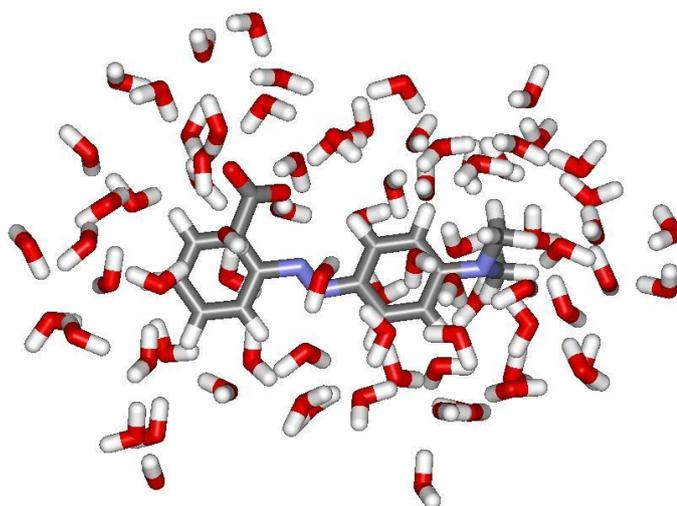


Figura 36 – Função de Distribuição Radial (RDF) selecionada por (MDDF) das estruturas de Vermelho de Metila. VM básico (linha sólida), micro-camada VM básico + 6 H₂O e primeira-camada VM básico + 77 H₂O. VM isoeletrônico (linha pontilhada), micro-camada VM isoele. + 3 H₂O primeira-camada VM isoele. + 77 H₂O. (linha tracejada) VM Zwitteriônico + 73 H₂O na primeira camada.

Nas Figuras 37, 38 e 39, mostram as configurações que representam as camadas de solvatação do azo-composto em meio aquoso, cujas configurações descorrelacionadas de VM em água foram obtidas diretamente da simulação MC, podemos observar as camadas de solvatação (micro e primeira-camada) para o sistema básico, isoeletrônico e zwitteriônico, respectivamente.

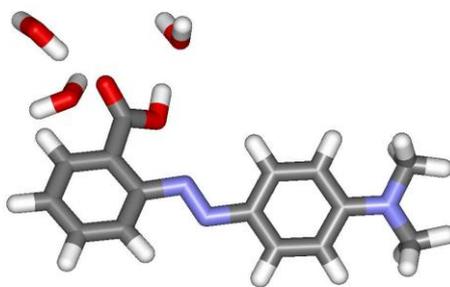


(a)

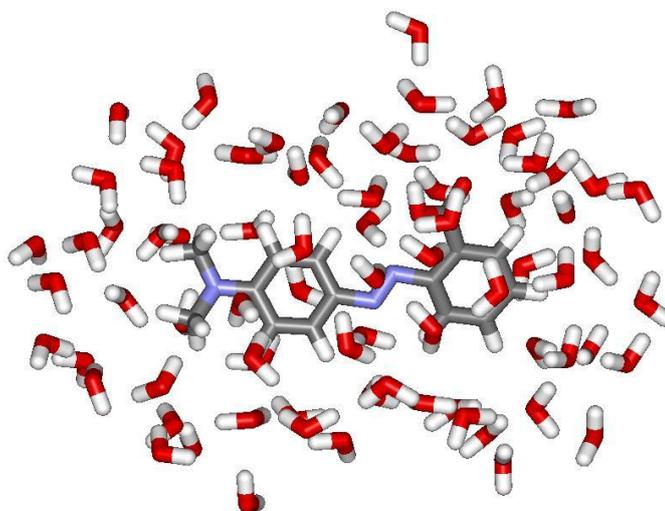


(b)

Figura 37 – Primeira camada de solvatação de uma configuração de VM básico adicionado em 6 [77] moléculas de água que definem a micro (a) [primeira (b)] camadas de solvatação.



(a)



(b)

Figura 38 – Primeira camada de solvatação de uma configuração de VM isoeletrônico adicionado em 3 [77] moléculas de água que definem a micro (a) [primeira (b)] camadas de solvatação.

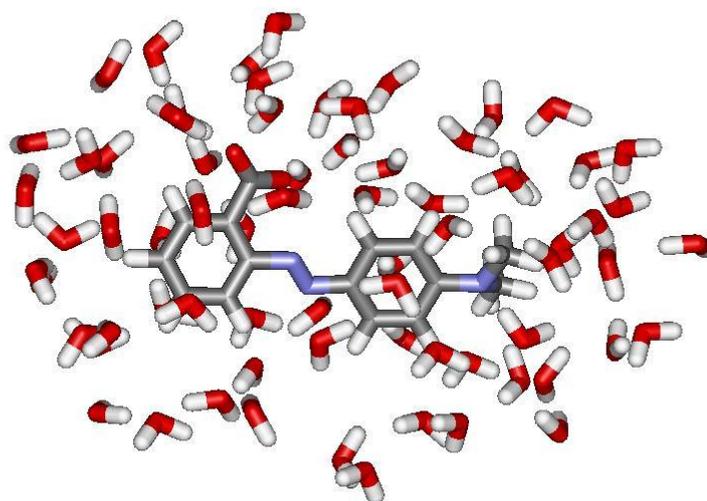


Figura 39 – Primeira camada de solvatação de uma configuração de VM zwitteriônico adicionado em 73 moléculas de água que define a primeira camada de solvatação.

A Tabela 5 mostra a relação dos resultados encontrados para micro e primeira camadas de solvatação, cujo valor médio entre o comprimento da caixa cúbica obtido na simulação MC é 31.2 no estágio de equilíbrio. A integração do intervalo das camadas obtém o número de coordenação que determina o número de moléculas de água (solvente) mais próximo à molécula central do soluto. Vale ressaltar que as camadas de solvatação foram determinadas pela função de distribuição radial (RDF) selecionadas por mínima distância (MDDF) a partir das configurações descorrelacionadas determinadas pela Função de Auto-Correlação. Para as configurações descorrelacionadas (soluto + solvente) serão realizados cálculos quânticos através do método ZINDO/S-CIS [12], com a finalidade de se obter uma média de convergência das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$, sobre todas as configurações de VM em água.

Tabela 5 – Estruturas de Vermelho de Metila simuladas em caixa cúbica (volume em solvente) Å, intervalos que definem as camadas (Ini./Max./Fim) Å e número de coordenação (N_s) de moléculas de água que compõem as camadas de solvatação.

Vermelho de Metila	Caixa cúbica	Micro-Camada				Primeira Camada			
		Ini.	Max.	Fim	N_s	Ini.	Max.	Fim	N_s
Básico	31.2301	1.35	1.7	2.0	6	2.0	2.65	4.55	77
Isoeletrônico	31.2307	1.4	1.7	1.9	3	1.9	2.7	4.3	77
Zwitteriônico	31.2307	-	-	-	-	2.0	2.7	4.3	73

A Figura 40 mostra os resultados das médias de convergência das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$, para as configurações descorrelacionadas de VM (básico, isoeletrônico, zwitteriônico). Para a forma básica de VM encontramos média de convergência com aproximadamente 130 cálculos quânticos, a micro-camada de solvatação apresenta absorção máxima de 434.33 nm e desvio padrão médio de ± 1 nm, sendo que para a primeira camada de solvatação a absorção máxima e de 436.34 nm com desvio padrão médio de ± 2.0 nm. A Figura 41 corresponde à média de convergência das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de VM isoeletrônico, onde observamos para a micro-camada uma absorção máxima sob a média de convergência das transições eletrônicas de 485.80 nm e desvio padrão de ± 2.0 nm, para primeira camada encontramos a absorção máxima de 480.66 nm e desvio padrão médio de ± 3.0 nm. Para VM zwitteriônico (Figura 42) a média foi obtida a partir de 153 configurações descorrelacionadas com convergência de 502.13 nm com desvio padrão de ± 3.0 nm que correspondendo a transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$.

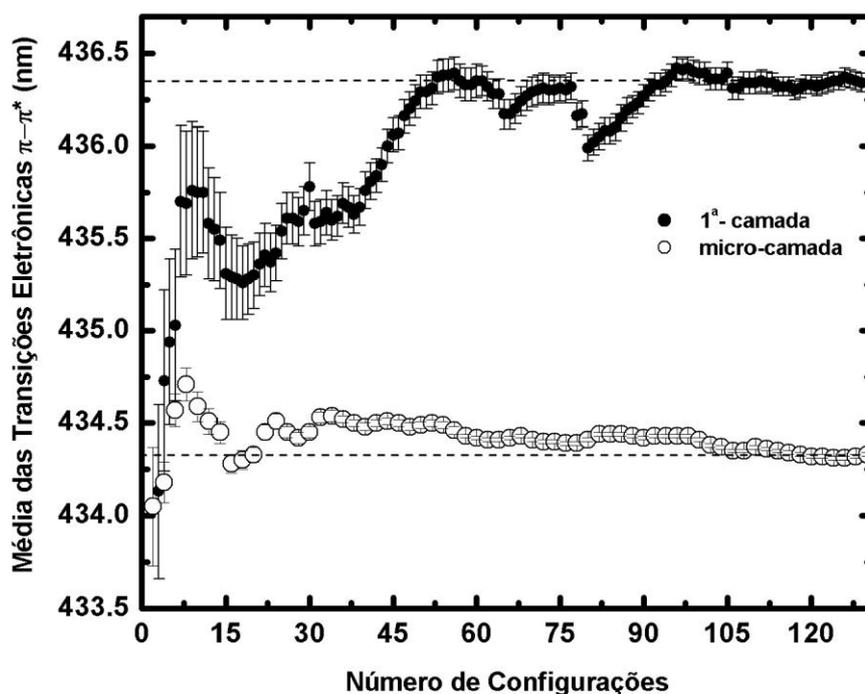


Figura 40 – Média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de Vermelho de Metila. Convergência obtida a partir de aproximadamente 130 configurações descorrelacionadas de VM básico, com absorção média de 434.33 nm (micro-camada) e 436.34 nm (primeira camada).

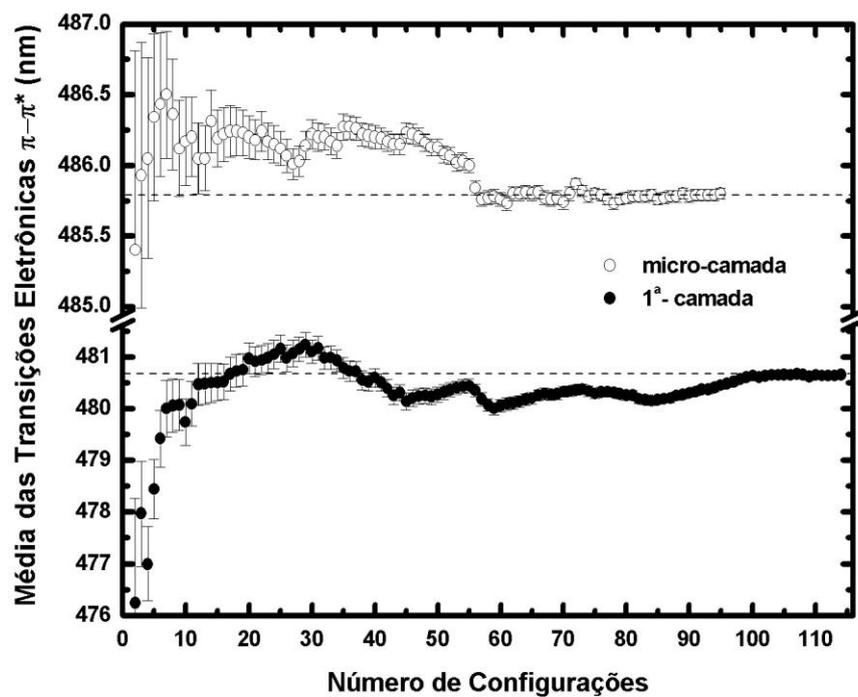


Figura 41 – Média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de Vermelho de Metila. Convergência obtida a partir de aproximadamente 95 (micro-camada) e 114 configurações descorrelacionadas de VM isoeletrônico, com absorção média de 485.80 nm (micro-camada) e 480.66 nm (primeira camada).

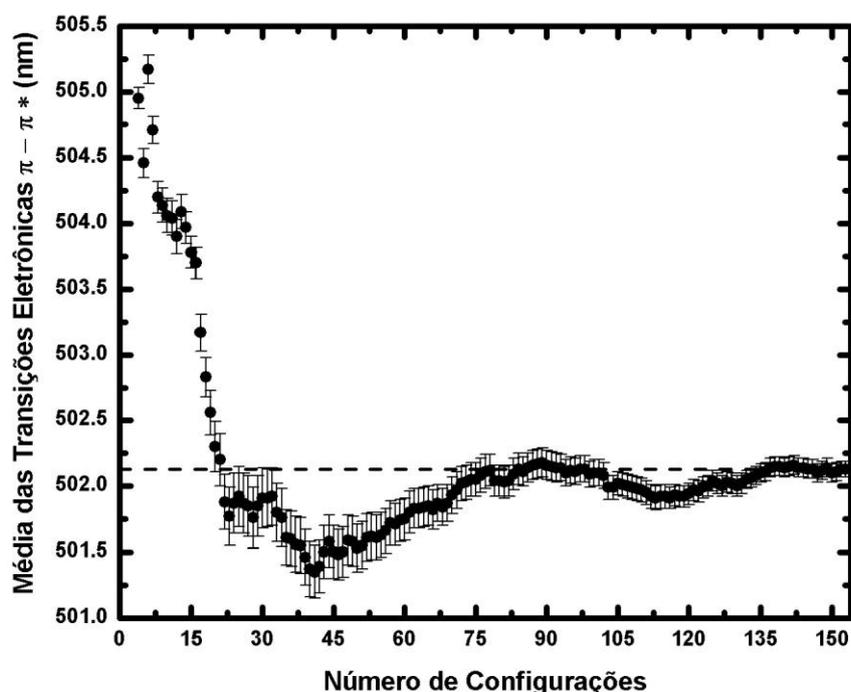


Figura 42 – Média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ de Vermelho de Metila. Convergência obtida a partir de aproximadamente 153 configurações descorrelacionadas de VM zwitteriônico, com absorção média de 502.13 nm para primeira camada de solvatação.

A Tabela 6 mostra o resumo dos resultados obtidos através das investigações teóricas e caracterizações experimentais o sistema VM em meio aquoso. Ressaltamos que as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondem às transições HOMO \rightarrow LUMO ($|H \rightarrow L\rangle$). Os resultados apresentados correspondem à micro e primeiras camadas para os sistemas VM (básico, isoeletrônico, zwitteriônico) em água.

Tabela 6 – Média de convergência das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondente às camadas de solvatação via Monte Carlo os resultados para as bandas de absorção estão em unidades (nm).

Vermelho de Metila	Micro-camada	Primeira camada	Experimental
Básico	434.33 ± 1.0	436.34 ± 2.0	431
Isoeletrônico	485.80 ± 2.0	480.66 ± 3.0	513
Zwitteriônico	-	502.13 ± 3.0	511

Comparando os resultados para a forma básica podemos concluir que os dados para ambas as camadas estão de comum acordo com os resultados experimentais. De acordo com os resultados obtidos pela função de distribuição radial (RDF) que definiram as micro-

camadas do sistema básico e isoeletrônico, a distância entre o soluto e primeiros vizinho é de aproximadamente 1.9 Å, esta distância é considerada intermediária para a formação de ligações de hidrogênio [13]. Associado aos parâmetros geométricos e distância entre os ângulos [14] das estruturas de Vermelho de Metila, consideramos que esta distância apresenta condições energéticas favoráveis para ocorrer ligação de hidrogênio entre as estruturas de Vermelho de Metila e água. A Figura 43 mostra um exemplo de nossa análise, que consiste em uma configuração obtida por simulação Monte Carlo de VM isoeletrônico, onde a microcamada de solvatação é constituída por três moléculas de água que estão distante da estrutura central aproximadamente 1.9 Å.

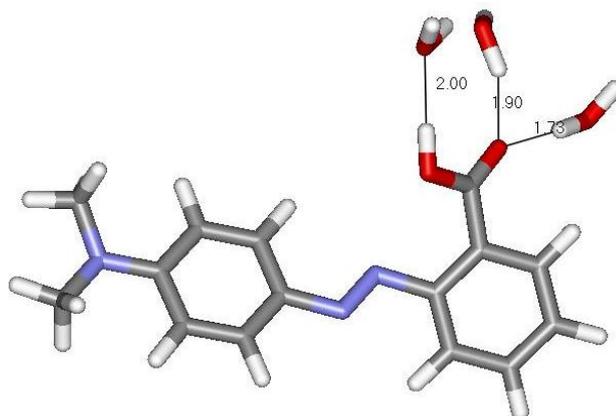


Figura 43 – Uma configuração de VM isoeletrônico gerada por simulação MC. A média das distâncias entre as moléculas de água é de aproximadamente 1.9 Å do oxigênio aceitador e do hidrogênio doador.

Na Figura 43, as moléculas de água estão localizadas próximas aos grupos aceitadores (O=) e doadores (-OH) da estrutura de VM isoeletrônico. Podemos ver pela Figura 44 a superposição de todas as configurações descorrelacionadas geradas pela simulação MC, onde observamos o agrupamento das moléculas de água em torno dos grupos aceitadores e doadores favorecendo à formação de pontes de hidrogênio.

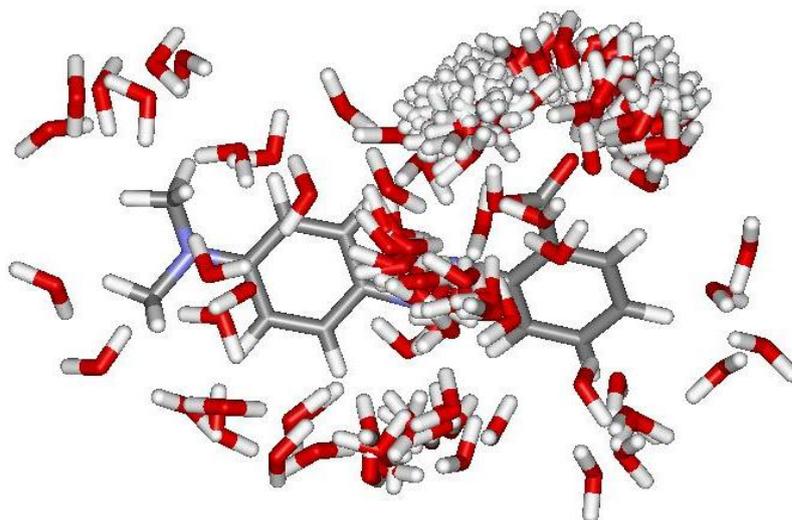


Figura 44 – Superposição de todas as configurações de VM isoeletrônico + H₂O obtidas pela simulação MC.

As Figuras 45 e 46 representam os resultados obtidos para a densidade de estados local para VM ácido e básico em 17 [18] estados discretos de energia, e estrutura de banda de aproximadamente 230 meV. Observamos a presença de degenerescência centrada em -13.18 eV (HOMO) para a VM básico, verificamos que para a forma de VM ácido há presença de estados degenerados em -13.05 eV onde observamos um ligeiro *blue shift*. Os níveis de energia LUMO estão centrados em -12.30 eV (VM básico) e -12.55 eV (VM ácido), sendo que a diferença de energia LUMO – HOMO (gap) para VM básico e ácido são de 0.88 eV e 0.50 eV, respectivamente.

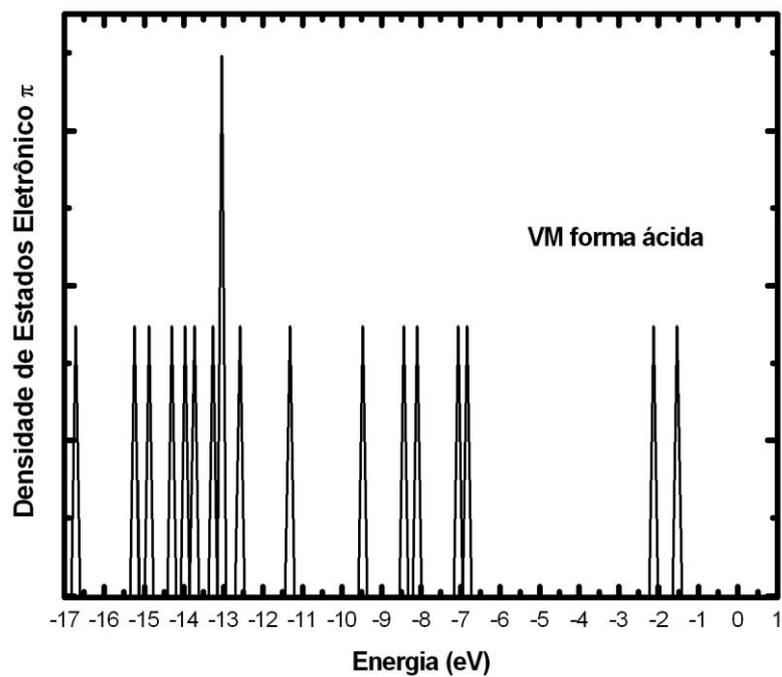


Figura 45 – Densidade de estados eletrônica local π (u.a.), VM ácido. Presença de 18 estados discretos de energia, com pico de degenerescência entre -14 e -13 onde cada nível relaciona-se com um átomo do sistema.

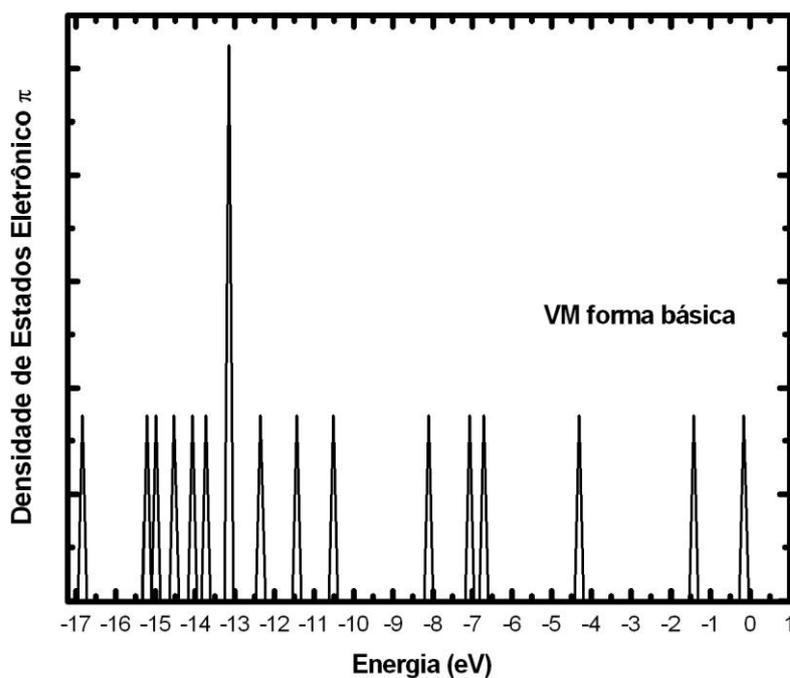


Figura 46 – Densidade de estados eletrônica local π (u.a.) VM básico. Presença de 18 estados discretos de energia, com pico de degenerescência entre -14 e -13 onde cada nível relaciona-se com um átomo do sistema.

A faixa do gap de energia das estruturas de VM é típica de semicondutores orgânicos. Estes resultados estão em boa concordância com resultados experimentais recentes de diodos de barreira Schottky [15]. Os resultados foram obtidos pelo programa B3J, baseado no método semiempírico Hückel Estendido, a partir das coordenadas geométricas otimizadas por HF/6-31G.

4.1.2 POPOP

Os mesmos métodos teóricos e procedimentos experimentais utilizados para a investigação do Vermelho de Metila foram reproduzidos para o composto orgânico POPOP. O principal interesse nesta molécula é referente aos anéis *oxazole* e *fenol* que podem sofrer rotações devido a ações externas, conseqüentemente mudam seus estados eletrônicos, suas características espectroscópicas, e influenciam na interação com meio (solvente) ou com moléculas vizinhas. Em [16, 17] evidenciam que substituintes ou deformações na estrutura molecular do POPOP resultam em mudanças da distribuição de carga causando o grande deslocamento na banda de absorção e emissão dos anéis *oxazoles*.

As estruturas de POPOP consideradas em nossas investigações foram otimizadas pelo método *ab initio* HF [Hartree-Fock] com funções de bases 6-31G*, 6-31+G*, 6-31++G*, 6-31++G**, com a finalidade de melhor descrever o momento de dipolo das estruturas, os cálculos seguem os critérios do método CHELPG para análise de carga. Para efeitos de discussões dos resultados atribuiremos à nomenclatura conformação (C1, C2) para as estruturas de POPOP, para indicarmos protonação nas estruturas derivadas atribuiremos (N⁺), assim teremos C1, C1(N⁺), C2, C2(N⁺) que corresponde às estruturas indicadas na Figura 4.

Para simular o efeito do soluto/solvente as moléculas de POPOP foram adicionadas em 1000 moléculas de água a temperatura de 298 K em caixa cúbica de tamanho $L = 31.28 \text{ \AA}$ à $r_c = L/2$, para todas as conformações, utilizando *ensemble* canônico NVT a pressão de 1 atm e densidade de 0.9966 g/cm^3 . Os parâmetros LJ das estruturas de POPOP foram obtidos a partir das OPLS com carga CHELPG (Tabelas 7, 8, 9, 10), utilizamos o potencial SPC para água (solvente). Para ambos os estágios de simulação (termalização/equilíbrio) foram utilizados 10×10^{10} passos MC.

Tabela 7 – Parâmetros carga (CHELPG)/ HF/6-31++G*. σ e ϵ (LJ) descritos pelas OPLS. Parâmetros para estrutura de POPOP C1.

Átomos	q (e-)	ϵ (Kcal. Mol ⁻¹)	σ (Å)
C ₁	-0.046915	0.066	3.500
C ₂	0.106753	0.070	3.070
N ₃	-0.601408	0.170	3.250
C ₄	0.671827	0.070	3.550
O ₅	-0.291526	0.140	2.900
C ₆	0.236578	0.066	3.500
C ₇	-0.165175	0.070	3.550
C ₈	-0.071793	0.066	3.500
C ₉	-0.158051	0.070	3.550
C ₁₀	-0.003307	0.066	3.500
C ₁₁	-0.277433	0.066	3.500
C ₁₂	-0.129153	0.066	3.500
C ₁₃	-0.046640	0.066	3.500
C ₁₄	-0.033560	0.066	3.500
C ₁₅	-0.076214	0.066	3.500
C ₁₆	-0.118681	0.070	3.550
C ₁₇	-0.072565	0.066	3.500
C ₁₈	0.614277	0.050	2.250
N ₁₉	-0.578298	0.170	3.250
C ₂₀	0.065657	0.066	3.500
C ₂₁	0.013221	0.070	3.550
O ₂₂	-0.286358	0.210	2.960
C ₂₃	0.201592	0.066	3.500
C ₂₄	-0.172414	0.066	3.500
C ₂₅	-0.070195	0.066	3.500
C ₂₆	-0.149159	0.070	3.550
C ₂₇	-0.006866	0.066	3.500
C ₂₈	-0.269292	0.066	3.550
H ₂₉	0.121172	0.030	2.420
H ₃₀	0.123281	0.030	2.420
H ₃₁	0.099744	0.030	2.500
H ₃₂	0.108427	0.030	2.420
H ₃₃	0.089474	0.030	2.500
H ₃₄	0.127440	0.030	2.420
H ₃₅	0.081803	0.030	2.500
H ₃₆	0.075174	0.030	2.500
H ₃₇	0.108567	0.030	2.420
H ₃₈	0.098958	0.015	2.420
H ₃₉	0.130664	0.030	2.420
H ₄₀	0.127182	0.030	2.420
H ₄₁	0.100882	0.030	2.420
H ₄₂	0.105339	0.030	2.420
H ₄₃	0.089970	0.030	2.420
H ₄₄	0.127019	0.030	2.420

Tabela 8 – Parâmetros carga (CHELPG)/ HF/6-31++G*. σ e ϵ (LJ) descritos pelas OPLS. Parâmetros para estrutura de POPOP C1(N⁺).

Átomos	q (e-)	ϵ (Kcal. Mol ⁻¹)	σ (Å)
C ₁	0.037267	0.066	3.500
C ₂	0.066991	0.070	3.070
N ₃	-0.526338	0.170	3.250
C ₄	0.522544	0.070	3.550
O ₅	-0.267699	0.140	2.900
C ₆	0.195939	0.066	3.500
C ₇	-0.176615	0.070	3.550
C ₈	-0.053467	0.066	3.500
C ₉	-0.150687	0.070	3.550
C ₁₀	0.011812	0.066	3.500
C ₁₁	-0.261289	0.066	3.500
C ₁₂	0.044170	0.066	3.500
C ₁₃	0.005784	0.066	3.500
C ₁₄	-0.190159	0.066	3.500
C ₁₅	-0.045442	0.066	3.500
C ₁₆	-0.062697	0.070	3.550
C ₁₇	-0.135481	0.066	3.500
C ₁₈	0.475278	0.050	2.250
N ₁₉	-0.283058	0.170	3.250
C ₂₀	-0.203315	0.066	3.500
C ₂₁	0.217435	0.070	3.550
O ₂₂	-0.197353	0.210	2.960
C ₂₃	0.065595	0.066	3.500
C ₂₄	-0.133337	0.066	3.500
C ₂₅	-0.071252	0.066	3.500
C ₂₆	-0.085988	0.070	3.550
C ₂₇	-0.038545	0.066	3.500
C ₂₈	-0.190689	0.066	3.550
H ₂₉	0.140558	0.030	2.420
H ₃₀	0.118161	0.030	2.420
H ₃₁	0.104915	0.030	2.500
H ₃₂	0.120758	0.030	2.420
H ₃₃	0.095770	0.030	2.500
H ₃₄	0.128896	0.030	2.420
H ₃₅	0.087429	0.030	2.500
H ₃₆	0.139739	0.030	2.500
H ₃₇	0.129174	0.030	2.420
H ₃₈	0.138756	0.015	2.420
H ₃₉	0.237990	0.030	2.420
H ₄₀	0.121760	0.030	2.420
H ₄₁	0.120586	0.030	2.420
H ₄₂	0.123134	0.030	2.420
H ₄₃	0.117481	0.030	2.420
H ₄₄	0.125701	0.030	2.420
H ₄₅	0.379792	0.000	0.000

Tabela 9 – Parâmetros carga (CHELPG)/ HF/6-31++G*, σ e ϵ (LJ) descritos pelas OPLS. Parâmetros para estrutura de POPOP C2.

Átomos	q (e-)	ϵ (Kcal. Mol ⁻¹)	σ (Å)
C ₁	0.001611	0.070	3.550
C ₂	-0.313452	0.070	3.550
C ₃	0.262837	0.070	3.550
C ₄	-0.187629	0.070	3.550
C ₅	-0.067095	0.070	3.550
C ₆	-0.148065	0.070	3.550
C ₇	-0.037921	0.076	3.550
C ₈	0.089467	0.076	3.550
N ₉	-0.597403	0.170	3.250
C ₁₀	0.675172	0.076	3.550
O ₁₁	-0.291973	0.170	3.120
C ₁₂	-0.132048	0.070	3.550
C ₁₃	-0.036971	0.070	3.550
C ₁₄	-0.098092	0.070	3.550
C ₁₅	-0.116469	0.070	3.550
C ₁₆	-0.042787	0.070	3.550
C ₁₇	-0.091440	0.070	3.550
C ₁₈	0.661532	0.076	3.550
N ₁₉	-0.591896	0.170	3.250
C ₂₀	0.088359	0.076	3.550
C ₂₁	-0.039062	0.076	3.550
O ₂₂	-0.285651	0.170	3.120
C ₂₃	0.256181	0.070	3.550
C ₂₄	-0.178798	0.070	3.550
C ₂₅	-0.067047	0.070	3.550
C ₂₆	-0.149599	0.070	3.550
C ₂₇	-0.000315	0.070	3.550
C ₂₈	-0.310809	0.070	3.550
H ₂₉	0.090186	0.030	2.420
H ₃₀	0.140804	0.030	2.420
H ₃₁	0.128156	0.030	2.420
H ₃₂	0.100739	0.030	2.420
H ₃₃	0.103163	0.030	2.420
H ₃₄	0.124283	0.030	2.420
H ₃₅	0.080249	0.030	2.420
H ₃₆	0.108679	0.030	2.420
H ₃₇	0.079306	0.030	2.420
H ₃₈	0.109053	0.030	2.420
H ₃₉	0.123986	0.030	2.420
H ₄₀	0.124610	0.030	2.420
H ₄₁	0.099840	0.030	2.420
H ₄₂	0.103998	0.030	2.420
H ₄₃	0.090935	0.030	2.420
H ₄₄	0.141376	0.030	2.420

Tabela 10 – Parâmetros carga (CHELPG)/ HF/6-31++G*, σ e ϵ (LJ) descritos pelas OPLS. Parâmetros para estrutura de POPOP C2 (N⁺).

Átomos	q (e-)	ϵ (Kcal. Mol ⁻¹)	σ (Å)
C ₁	-0.033027	0.070	3.550
C ₂	-0.183841	0.070	3.550
C ₃	0.064029	0.070	3.550
C ₄	-0.126720	0.070	3.550
C ₅	-0.075943	0.070	3.550
C ₆	-0.082081	0.070	3.550
C ₇	0.214589	0.076	3.550
C ₈	-0.180054	0.076	3.550
N ₉	-0.328943	0.170	3.250
C ₁₀	0.504255	0.076	3.550
O ₁₁	-0.206809	0.170	3.120
C ₁₂	-0.061091	0.070	3.550
C ₁₃	-0.132561	0.070	3.550
C ₁₄	-0.082368	0.070	3.550
C ₁₅	-0.000603	0.070	3.550
C ₁₆	-0.028432	0.070	3.550
C ₁₇	-0.099414	0.070	3.550
C ₁₈	0.563100	0.076	3.550
N ₁₉	-0.524556	0.170	3.250
C ₂₀	0.059026	0.076	3.550
C ₂₁	0.056704	0.076	3.550
O ₂₂	-0.285908	0.170	3.120
C ₂₃	0.162538	0.070	3.550
C ₂₄	-0.150146	0.070	3.550
C ₂₅	-0.078272	0.070	3.550
C ₂₆	-0.117244	0.070	3.550
C ₂₇	-0.015410	0.070	3.550
C ₂₈	-0.252648	0.070	3.550
H ₂₉	0.111568	0.030	2.420
H ₃₀	0.120731	0.030	2.420
H ₃₁	0.119625	0.030	2.420
H ₃₂	0.120785	0.030	2.420
H ₃₃	0.121706	0.030	2.420
H ₃₄	0.231570	0.030	2.420
H ₃₅	0.116409	0.030	2.420
H ₃₆	0.131456	0.030	2.420
H ₃₇	0.091826	0.030	2.420
H ₃₈	0.144077	0.030	2.420
H ₃₉	0.139646	0.030	2.420
H ₄₀	0.115077	0.030	2.420
H ₄₁	0.108318	0.030	2.420
H ₄₂	0.112732	0.030	2.420
H ₄₃	0.103685	0.030	2.420
H ₄₄	0.134315	0.030	2.420
H ₄₅	0.398304	0.000	0.000

No estágio de equilíbrio as configurações geradas obedecerão aos critérios de redução do número de configurações através da análise da função de Auto-Correlação de Energia, que é um parâmetro necessário para a seleção e redução das configurações a um número de configurações descorrelacionadas que serão utilizadas em cálculos QM, para obtermos a média de convergência das transições eletrônicas [10]. Durante a simulação foram geradas 10×10^{10} configurações, consideramos em nossos cálculos separações com intervalos de aproximadamente 500 configurações que consiste em 17% de descorrelação totalizando aproximadamente 1000 configurações descorrelacionadas. As Figuras 47, 48, 49, 50, mostram as funções de Auto-Correlação de Energia e o melhor ajuste de decaimento exponencial de segunda ordem para as curvas das funções. Integrando os ajustes $C(i)$, obtemos $\tau \sim 227,5$ e $s \cong 455$, $\tau \sim 234,5$ e $s \cong 469$, $\tau \sim 235,5$ e $s \cong 471$ e $\tau \sim 243,5$ e $s \cong 487$, para as estruturas de POPOP [C1, C1(N⁺), C2, C2(N⁺)] respectivamente.

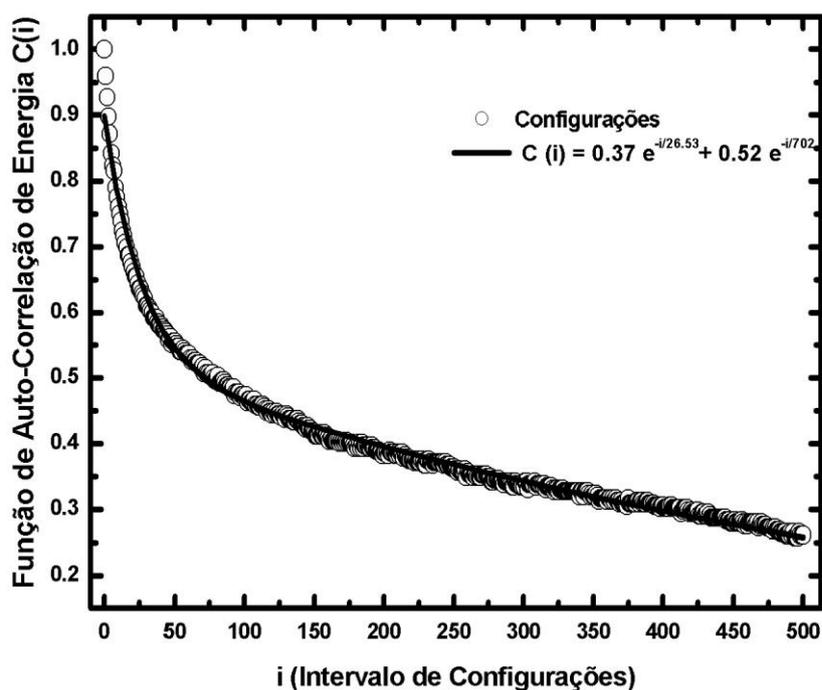


Figura 47 – Função de Auto-Correlação de Energia $C(i)$ por intervalos de configurações (i). POPOP C1 com intervalos de 455 configurações, 17 % descorrelacionadas.

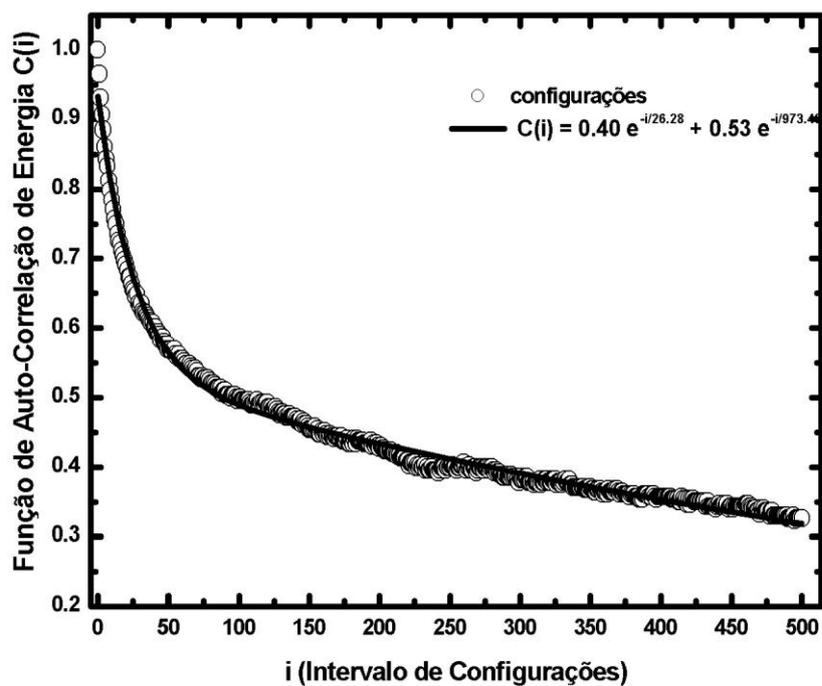


Figura 48 – Função de Auto-Correlação de Energia $C(i)$ por intervalo de configurações (i). POPOP C1 (N^+) com intervalos de 469 configurações, 17 % decorrelacionadas.

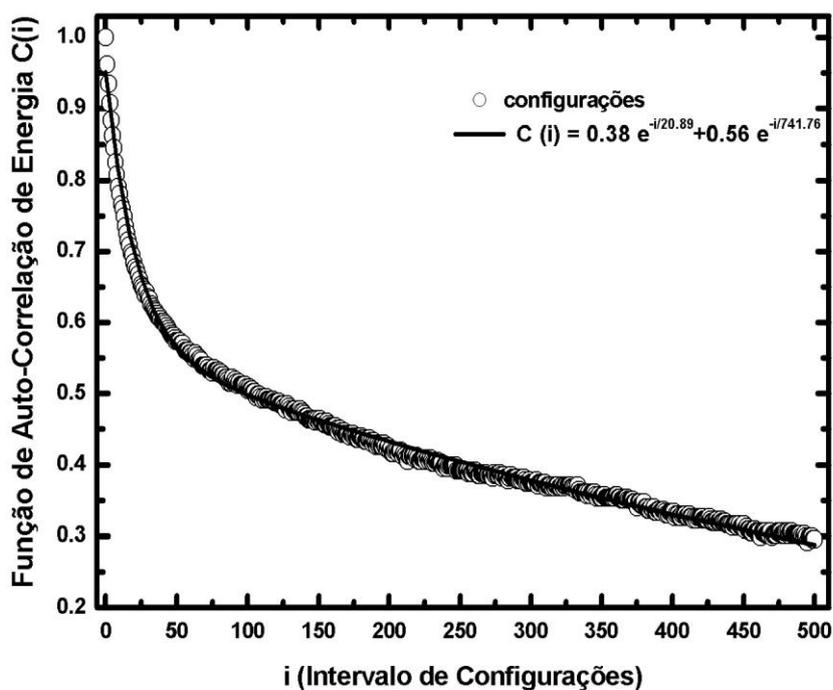


Figura 49 – Função de Auto-Correlação de Energia $C(i)$ por intervalo de configurações (i). POPOP C2 com intervalos de 471 configurações, 17 % decorrelacionadas.

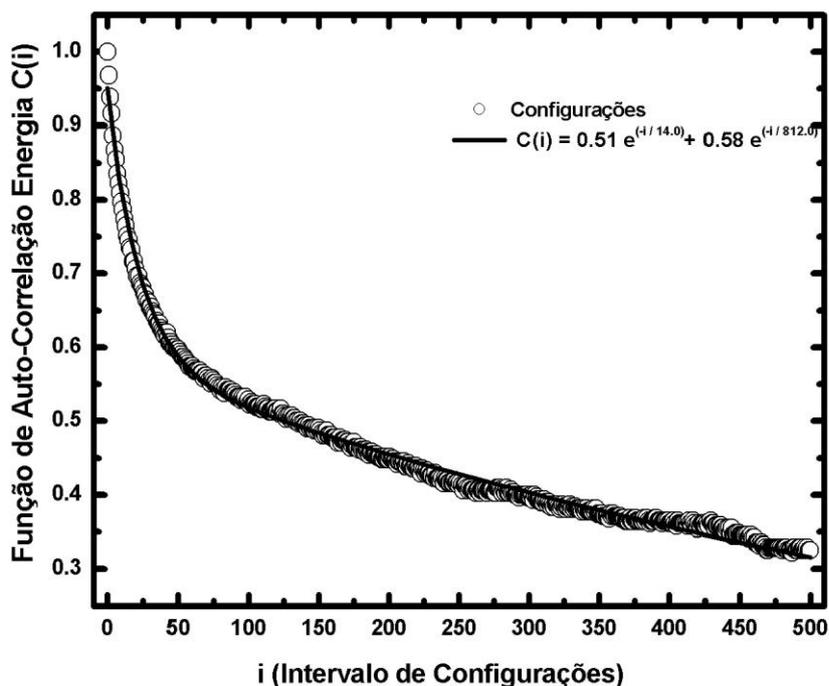
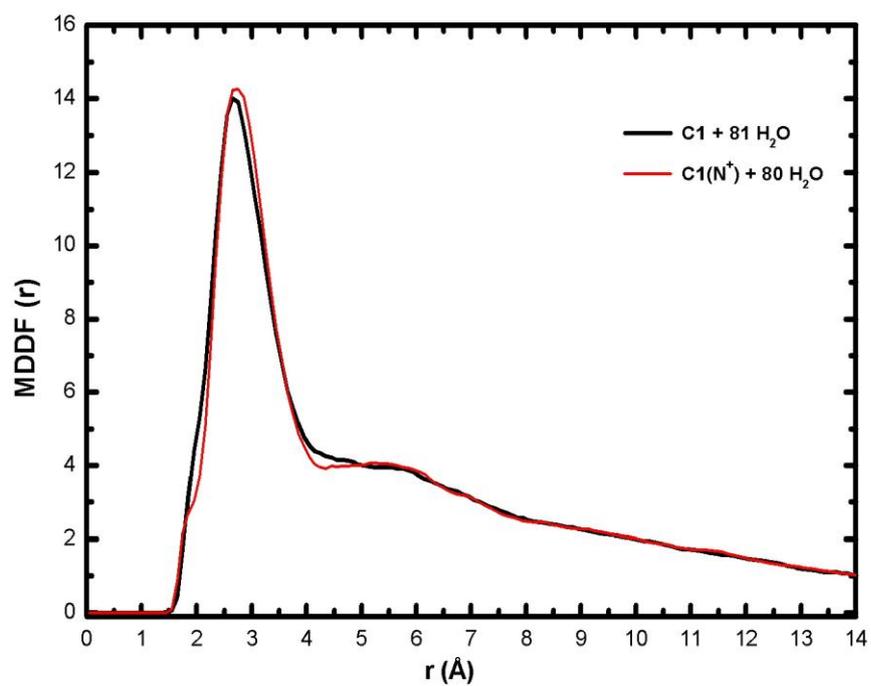
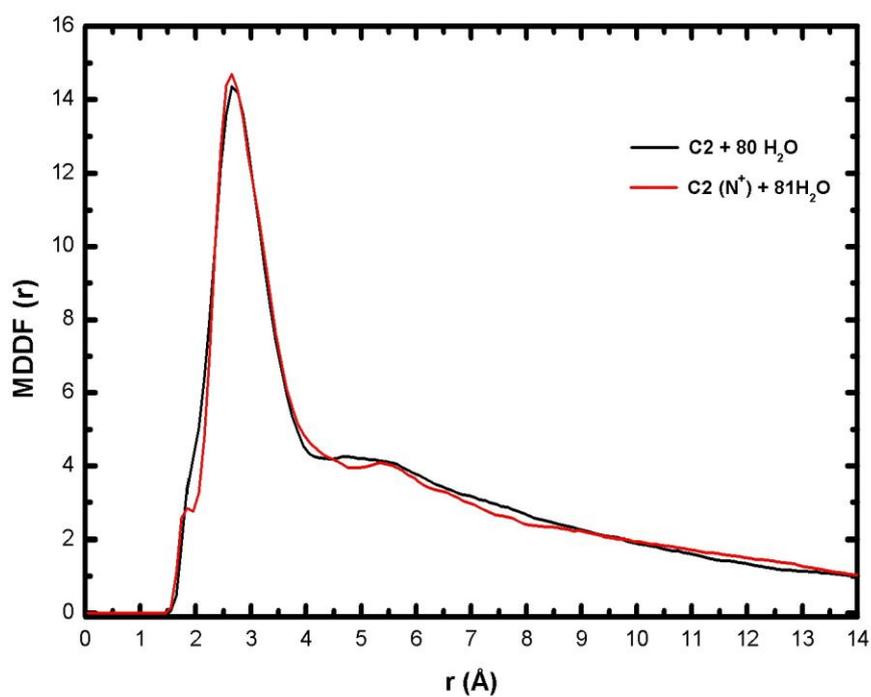


Figura 50 – Função de Auto-Correlação de Energia $C(i)$ por intervalo de configurações (i). POPOP C2 (N^+) com intervalos de 487 configurações, 17 % descorrelacionadas.

Para estudar as propriedades estruturais dessas configurações, recorreremos à função de distribuição radial (RDF) de pares, experimentalmente esta função pode ser obtida por difração de raio-X e nêutrons, e espalhamento de raio-X [18]. Na Figura 51, demonstramos as curvas de convolução dos picos de coordenação cuja integração dos intervalos de [1.55 Å - 4.25 Å] resultam no número de moléculas definem as camadas de solvatação [11]. Na Figura 51 (a), são definidas as camadas de solvatação das estruturas de POPOP C1 onde o pico de coordenação está centrado a 2.65 Å no intervalo de [1.55 Å - 4.25 Å] e para C1(N^+) o pico está centrado em 2.75 Å no intervalo de [1.55 Å - 4.35 Å]; cujos valores de $r = 2.7$ Å e $r = 2.8$ Å definem a primeira camada de solvatação com aproximadamente 81 e 80 moléculas de água, respectivamente. Para as estruturas de C2 e C2(N^+) Figura 51 (b) os picos de coordenação estão centrados a 2.65 Å no intervalo de [1.55 Å - 4.35 Å], com aproximadamente 80 e 81 moléculas de água distribuídas homogeneamente ao longo das estruturas centrais (Figuras 52 e 53).



(a)



(b)

Figura 51 – Função de Distribuição Radial (RDF) selecionada por (MDDF) das estruturas de POPOP. (a) POPOP C1+ 81 H₂O e C1 (N⁺) + 80 H₂O (colorida). (b) POPOP C2 + 80 H₂O e C2 (N⁺) + 81 H₂O (colorida).

As primeiras camadas de solvatação estão representadas nas Figuras 52 e 53 escolhidas aleatoriamente a partir das configurações descorrelacionadas, observamos que as estruturas C1 e C2(N⁺), C1(N⁺) e C2 apresentam os mesmos números de moléculas solventes (H₂O) na primeira camada de solvatação 81 e 80, respectivamente. Nas bandas de convolução de C1 (N⁺) e C2 (N⁺) observamos picos centrados em 1.85 Å no intervalo de [1.55 Å – 1.95 Å] e 1.84 Å no intervalo de [1.55 Å – 2.65Å] que correspondem a uma molécula de água distante aproximadamente 2.50 Å das estruturas centrais de POPOP, respectivamente. Consideramos o número total de moléculas a partir das funções de distribuição radial (RDF) selecionadas por MDDF, assim foram consideradas apenas primeiras camada de solvatação para todos os sistemas de POPOP.

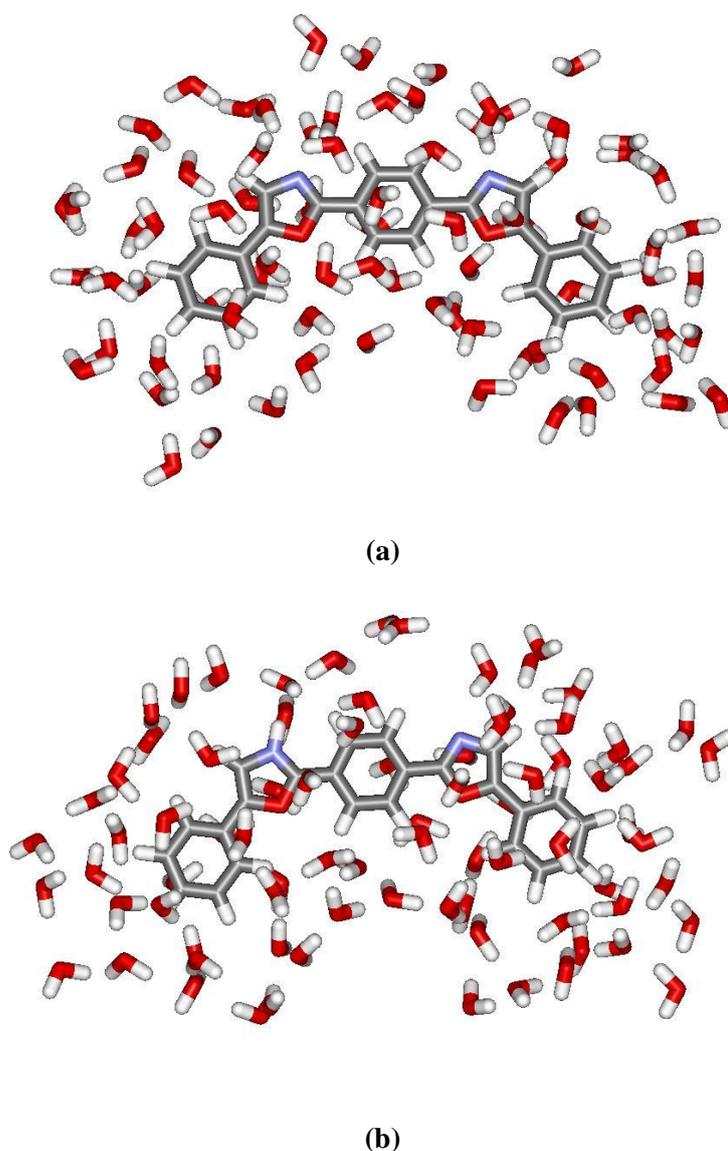
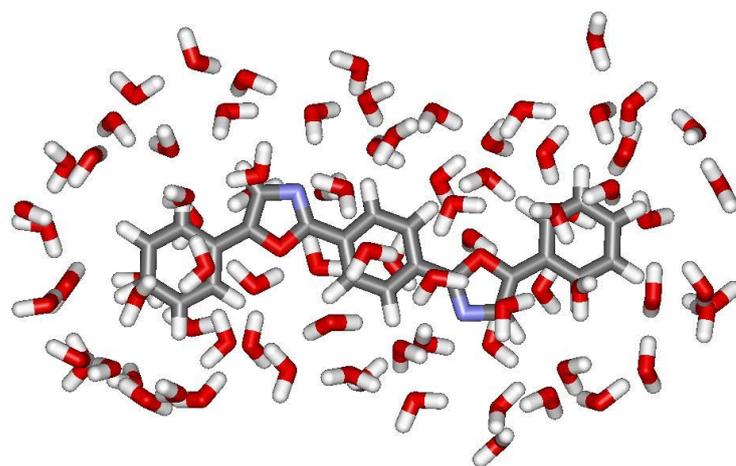
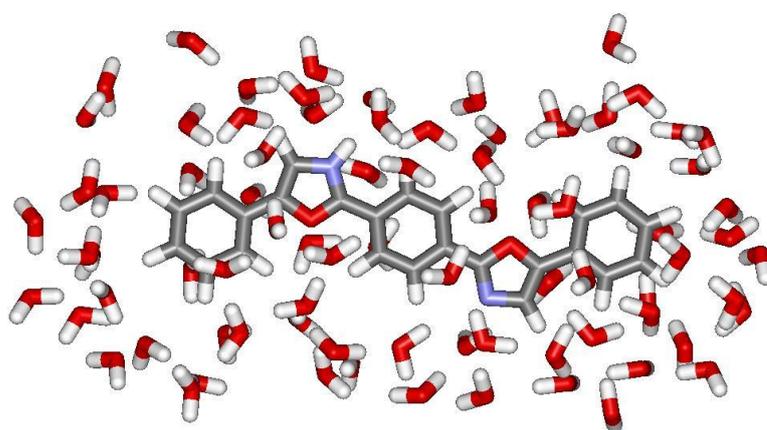


Figura 52 – Uma configuração descorrelacionada com primeira camada de solvatação. (a) configuração de POPOP C1+ 81 H₂O. (b) configuração de POPOP C1(N⁺) + 80 H₂O.



(a)



(b)

Figura 53 – Uma configuração decorrelacionada com primeira camada de solvatação. (a) configuração de POPOP C2 + 80 H₂O. (b) configuração de POPOP C2 (N⁺) + 81 H₂O.

A Tabela 11 mostra a relação dos resultados encontrados para primeiras camadas de solvatação das estruturas de POPOP, a partir das quais foram realizados cálculos quânticos através do método ZINDO/S-CIS [12], para se obter a média da convergência das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$.

Tabela 11 – Estruturas de POPOP simuladas em caixa cúbica (volume em solvente), intervalos que definem as camadas (Ini./Max./Fim) e número de coordenação (N_s) de moléculas de água que compõem as camadas de solvatação.

POPOP	Caixa cúbica	Primeira camada			
		Ini.	Max.	Fim	N_s
C1	31.2847	1.55	2.65	4.25	81
C1 (N ⁺)	31.2853	1.55	2.75	4.35	80
C2	31.2847	1.55	2.65	4.35	80
C2 (N ⁺)	31.2853	1.55	2.65	4.35	81

Na Figura 51 (b) observamos que a distribuição radial para POPOP C2(N⁺), a integração do intervalo [1.45 Å – 1.95 Å] com pico centrado em 1.85 Å, corresponde ao número de coordenação de uma molécula de água distribuída a uma distância de 2.50 Å do anel *oxazole* (Figura 54) da estrutura central, esta característica de distribuição foi observada para ambos os anéis *oxazole*. De acordo com a Figura 55 podemos observar através da superposição de 200 configurações o comportamento indicado na (Figura 54), onde as moléculas de água estão distribuídas em torno dos átomos de nitrogênio (N) dos anéis *oxazole* da estrutura de POPOP.

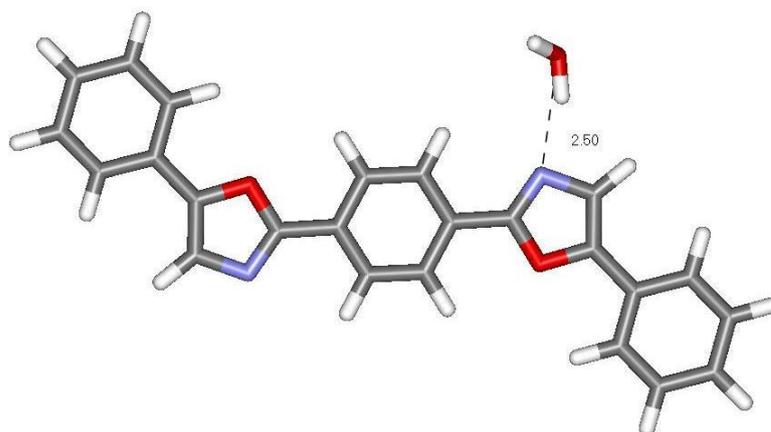


Figura 54 – Estrutura de POPOP C2(N⁺). As moléculas de água mais próxima da estrutura central estão localizadas a 2.5 Å do átomo de nitrogênio (N) do anel *oxazole*.

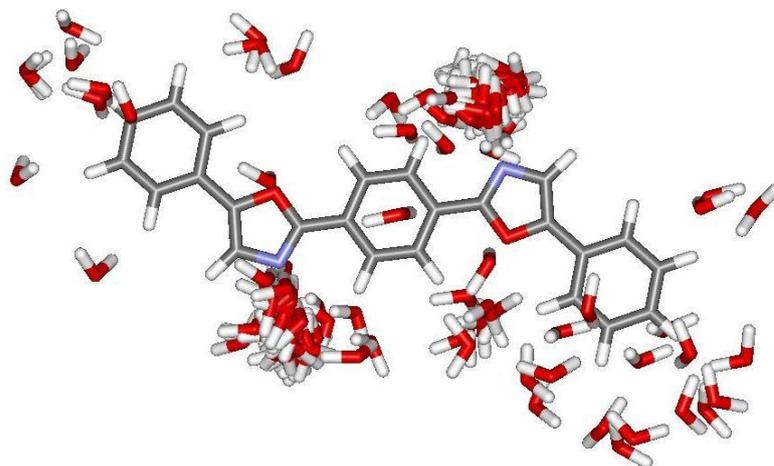


Figura 55 – Superposição de 200 configurações geradas por MC. De acordo com a distribuição radial MDDF o número de coordenação apresenta uma molécula de água distribuídas em torno dos átomos de nitrogênio (N) dos anéis *oxazole* da estrutura de POPOP C2(N⁺).

Para cada configuração descorrelacionada de POPOP definidas na primeira camada de solvatação foram simulados os espectros de absorção. As transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ simuladas convergem para um valor máximo de comprimento de onda (nm) que corresponde aos máximos de absorção experimental. O gráfico da Figura 56 corresponde às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ obtidas a partir de cálculo quântico [ZINDO/S-CIS] de 161 configurações de POPOP [C1 + 81 H₂O] que constituem a primeira camada de solvatação, cuja convergência corresponde ao pico de absorção de 361.25 nm com desvio padrão médio de ± 4.0 nm. A média de convergência das transições eletrônicas para C1(N⁺) (Figura 57) foi estimada a partir de 140 configurações, com pico de absorção centrado em aproximadamente 485.0 nm e desvio padrão de ± 26.0 nm.

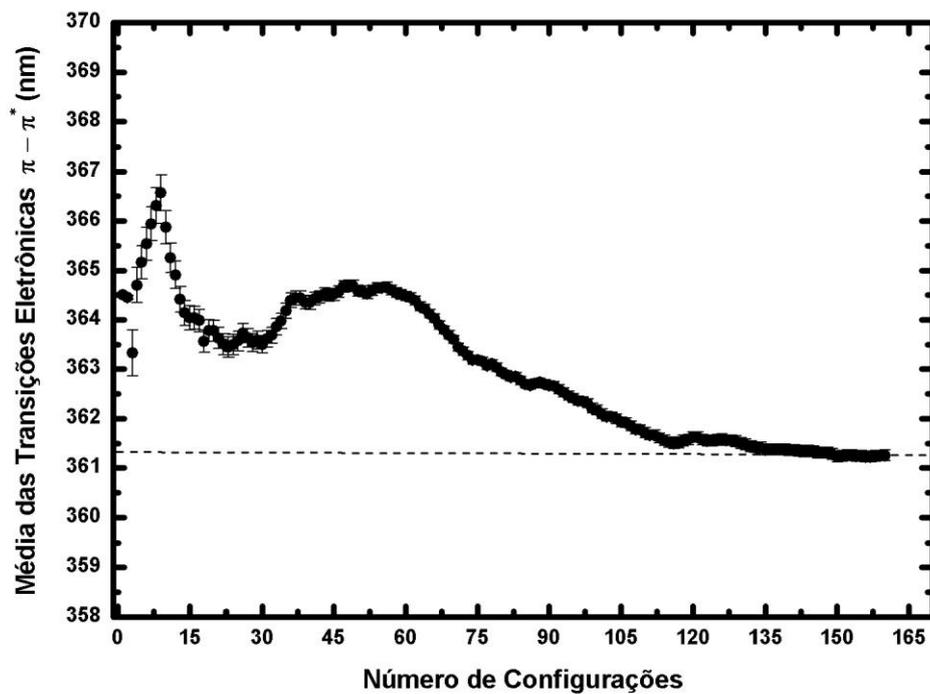


Figura 56 – Média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. Convergência obtida a partir de 161 configurações decorrelacionadas de POPOP C1, com média de transição eletrônica de 361.25 nm correspondente à primeira camada de solvatação.

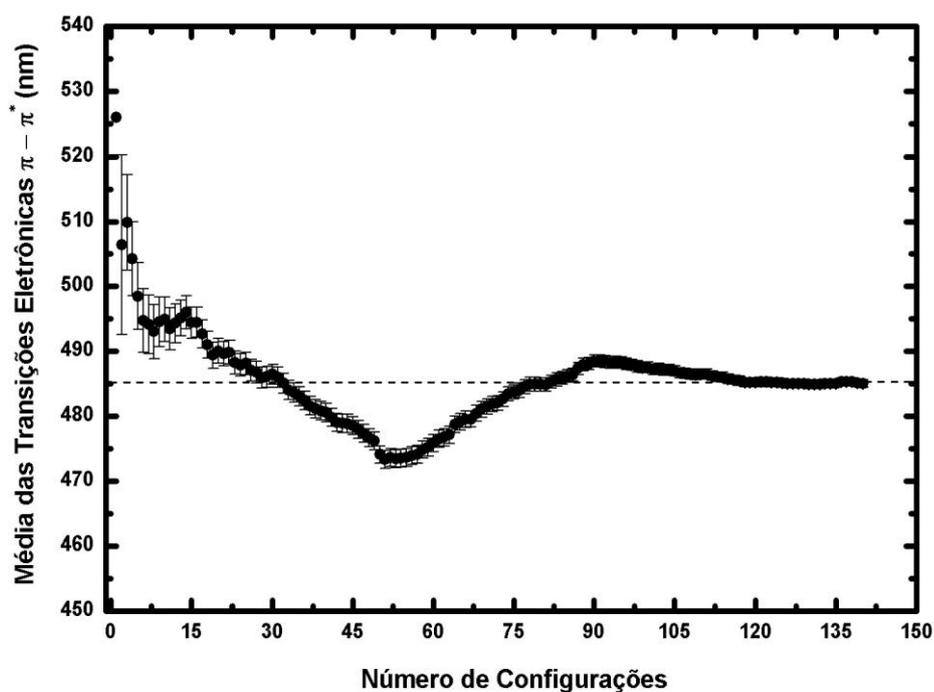
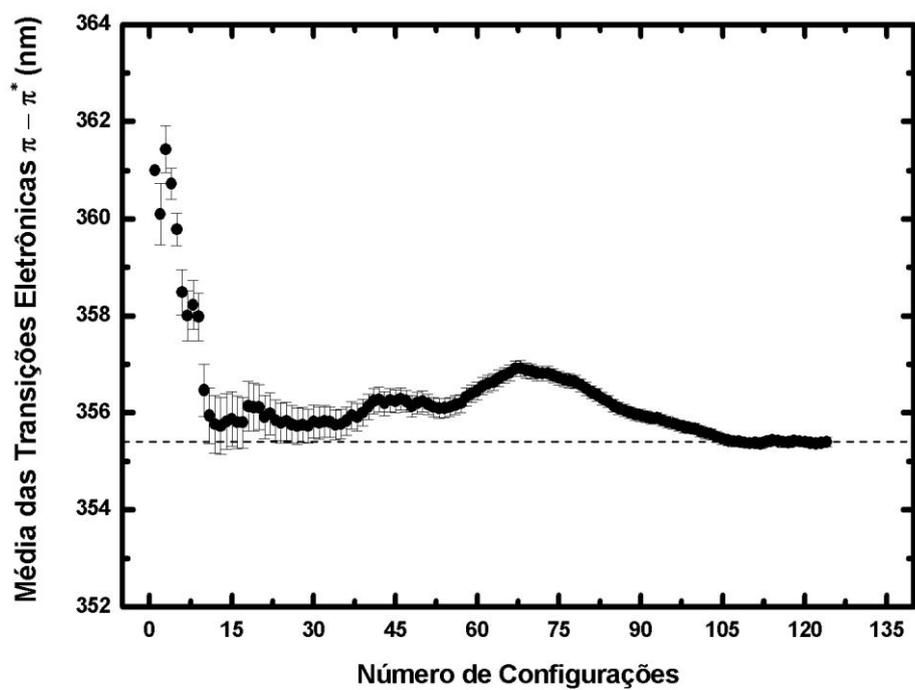


Figura 57 – Média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. Convergência obtida a partir de 140 configurações decorrelacionadas de POPOP C2, com média de transição eletrônica de 485.0 nm correspondente à primeira camada de solvatação.

A Figura 58 corresponde à convergência estatística de POPOP C2, cuja transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondente à banda de absorção centrada sob a média de 355.39 nm com desvio padrão de ± 3.0 nm, obtida a partir de cálculos quânticos inferidos a 124 configurações (C2 + 80 H₂O). Por fim a convergência estatística do sistema [C2(N⁺) + 81 H₂O] (Figura 59) gerada por 195 configurações com pico de absorção máxima de aproximadamente 472.0 nm e desvio padrão de ± 24.0 nm.



Figuras 58 – Média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. Convergência obtida a partir de 124 configurações decorrelacionadas de POPOP C2, com média de transição eletrônica de 355.39 nm correspondente à primeira camada de solvatação.

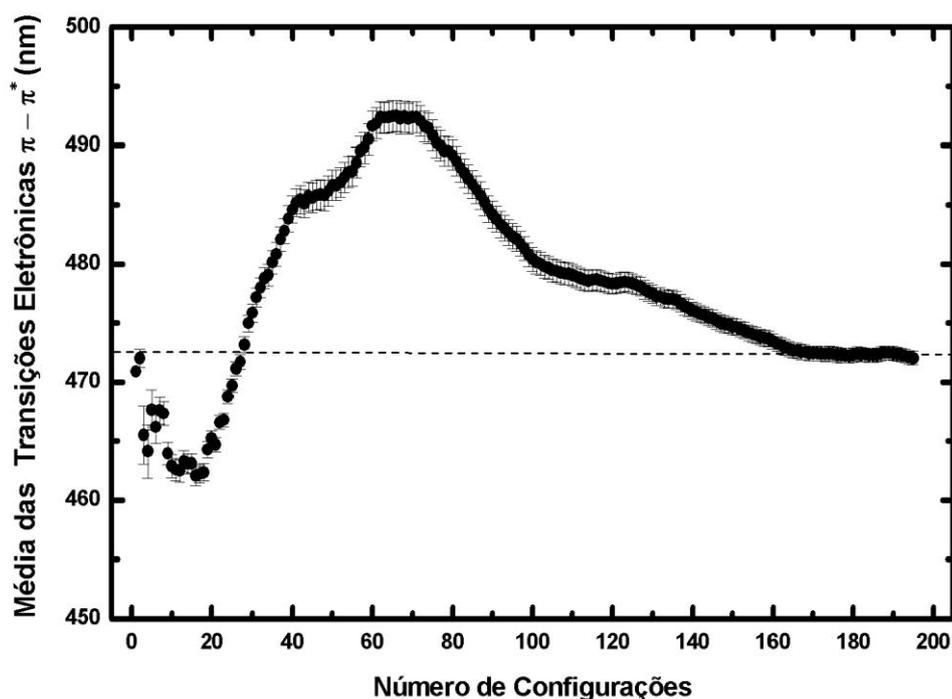


Figura 59 - Média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. Convergência obtida a partir de 195 configurações decorrelacionadas de POPOP C2(N⁺), com média de transição eletrônica de 472.0 nm correspondente à primeira camada de solvatação.

Na Tabela 12 conferimos a relação dos resultados teóricos e experimentais, obtidos através das simulações MC e caracterização espectroscópica, respectivamente. As transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ ou transições HOMO \rightarrow LUMO obtidas a partir do método ZINDO/S-CI excitações simples. Os resultados correspondem aos cálculos quânticos inferidos à primeira camada de solvatação para cada super-molécula de POPOP [C1, C1(N⁺), C2, C2(N⁺)] em água.

Tabela 12 – Relação da média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ para primeira camada de solvatação e absorvância em unidades (nm) para os sistemas supramoleculares de POPOP.

POPOP	Primeira camada	Experimental	
		Solução	APP/POPOP
C1	361.25 ± 4.0	361	-
C1(N ⁺)	485.0 ± 26.0	-	511
C2	355.39 ± 3.0	355	358
C2(N ⁺)	472.0 ± 24.0	-	472

4.2 Resultados Experimentais Gel/APP

4.2.1 Apresentação Gel/APP

O gel de polifosfato de alumínio (APP) é formado através da interação entre ânions polifosfato de cadeia linear e íons alumínio, resultando na formação de uma matriz sólida [19]. A interação descrita confere ao material, propriedades como maleabilidade, flexibilidade e transparência. A Figura 60 mostra o espectro caracterizado por absorção onde nota-se ausência de bandas na região do Visível, e amostras do Gel/APP (a) assim como disposto em filme (b) auto-sustentável. O Gel/APP permite a incorporação de compostos orgânicos a baixas temperaturas próximas a temperatura ambiente, possuindo alta transparência quando comparados aos géis de sílica [19, 20, 21]. Recentemente muitos estudo reportam o desenvolvimento de sensores de amônia [22], oxigênio [23], pH [24] e temperatura [25], baseados em materiais colóidais como os Géis.

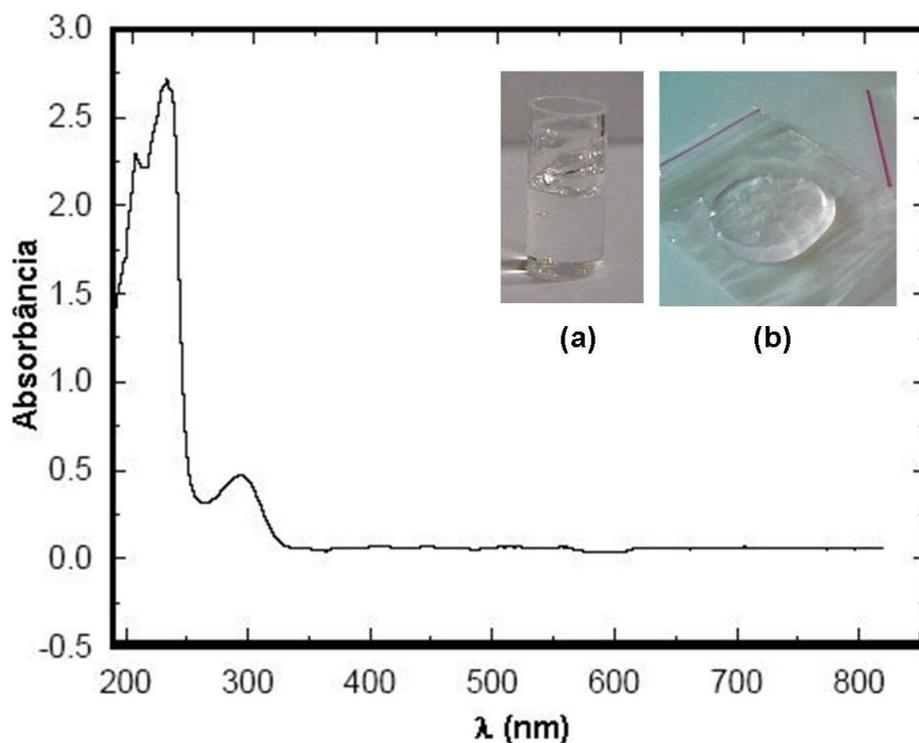


Figura 60 – Espectro de absorção de gel APP. (a) amostra do gel transparente obtido após 24 horas mantido em 48% de umidade. (b) gel disposto sob filme polimérico, prensado a espessura aproximadamente 3 mm.

4.2.2 Gel APP/Vermelho de Metila

A síntese do Gel APP/Vermelho de Metila (*Aluminium PolyPhosphate-methyl red (Vermelho de Metila)*), consiste na mistura de (2.0 mol/L) polifosfato de sódio e (1.0 mol/L) de nitrato de alumínio em dispersão aquosa, o VM foi disperso em solução etanólica (6.5×10^{-5} mol/L) e adicionado à solução de polifosfato [26]. O processo de reticulação e incorporação de VM à matriz ocorreram em 12 horas resultando em um Gel vermelho transparente (Figura 61), podemos observar que as características optoeletrônicas do composto azo foram transmitidas ao gel formado.



Figura 61 – Imagens do Gel APP/VM. Processo Sol-Gel de incorporação de compostos orgânicos.

O passo seguinte de nossa investigação experimental foi submeter os filmes obtidos do material, sob atmosfera ácida e básica. A Figura 62 mostra o resultado do Gel APP/VM submetido a variações de pH, as amostras foram submetidas a gás de amônia (NH_3) (Figura 63-b), a mudança na coloração do gel é visivelmente observada, correspondendo ao efeito do composto azo incorporado na matriz sólida.



Figura 62 – Gel APP/VM sob atmosfera ácida e básica. (a) Filme de Gel APP/VM exposto à atmosfera de NH_3 (b) ocorrendo mudança na coloração do gel transparente vermelho para amarelo.

O mesmo processo de exposição foi feito para amostras do filme de Gel APP/VM à atmosfera de ácido clorídrico (HCl), observando-se a inversão da coloração amarelo para vermelho, sendo assim o processo assume características reversíveis. Os filmes de APP/VM após exposição (NH₃) e (HCl) foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do UV-Visível, para análise de absorbância do gel sob variações de pH na Figura 63 apresentamos os espectros de absorbância de VM incorporado ao Polifosfato de alumínio, a convolução (I) mostra a banda de absorção para a forma básica de VM com absorção máxima aproximadamente de 431nm, (II) e (III) representam as bandas para as formas ácidas de VM com absorção máxima centradas em aproximadamente 513 nm e 511 nm.

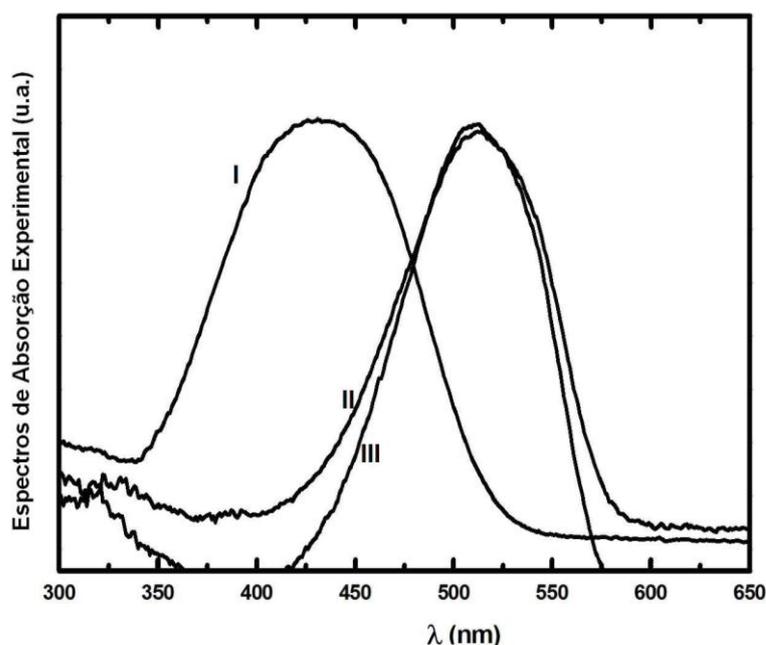


Figura 63 – Espectros de absorção experimental UV-Visível de VM/APP em atmosferas ácido [base] HCl [NH₃]. (I) Gel APP/VM forma básica, (II) e (III) Gel APP/VM formas ácidas.

As bandas de absorção obtidas para amostras de Gel APP/VM mostraram picos máximos de 431nm (I), 513 nm (II) e 511 nm (III) que estão em bom acordo com as médias de convergência das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ (Tabela 6) observadas para as estruturas de Vermelho de Metila (básica, isoeletrônica, zwitteriônica) em meio aquoso. Considerando os estudos teóricos através de simulações MC e método ZINDO/S-CIS, propomos o comportamento do VM incorporado a matriz APP/VM. O composto interage fracamente com as paredes da matriz, devido as maiores contribuições serem provenientes das pontes de hidrogênio que ocorrem entre os grupos doadores (-OH) e aceitador (O=) [presentes na estruturas de Vermelho de Metila] e moléculas do solvente (água). As bandas de

experimentais de absorção para as formas sob variações de pH ácido apresentam *red shift* de aproximadamente 80 nm comparadas à banda de absorção sob pH básico, corroborando os resultados teóricos que demonstram *red shift* de aproximadamente 68 nm e 66 nm para micro e primeira camada de solvatação, respectivamente.

4.2.3 Gel APP/POPOP

Para a síntese Gel APP/POPOP (*Aluminium PolyPhosphate POPOP*), os procedimentos foram os mesmos citados para o Gel APP/VM que consiste na mistura de (2.0 mol/L) polifosfato de sódio e (1.0 mol/L) de nitrato de alumínio em dispersão aquosa [26]. Inicialmente o POPOP (6.5×10^{-5} mol/L) foi disperso em solução etanólica (água + etanol) e adicionado à solução de polifosfato (1ª etapa). A seguir 1.0 ml da solução concentrada de POPOP foram adicionadas em 10ml de soluções com variações pH (2ª etapa) (Figura 64).



Figura 64 – Gel APP/POPOP. (a) Sistema híbrido APP/POPOP (esq.) 1ª etapa, (centro) e (dir.) APP/POPOP com variação de pH, 2ª etapa. (b) gel APP/POPOP segundo indicados em (a) sob lâmpada de UV.

Na Figura 64 (b), podemos observar que o gel exposto a UV apresenta mudança de coloração, onde o recipiente com gel APP/POPOP à (esq.) apresenta coloração azul, sendo que os recipientes ao centro e direita apresentam coloração verde, neste caso o gel APP/POPOP foi sintetizado com variação de pH. Inicialmente as soluções etanólicas (10 % etanol + 90 % água) de POPOP foram caracterizadas por espectroscopia de absorção na região do UV-Visível, na Figura 65 o espectro (1) corresponde à solução de POPOP aquosa (aq.) puro, (1ª etapa) sem variação de pH. Onde podemos observar uma banda de absorção óptica entre [300 nm – 410 nm], composta por dois picos mais intensos distintos centrados nos comprimentos de onda 355 nm (a1) e 400 nm (c1), e um pico menos intenso em 374 nm

(b1); os espectros (2) e (3) correspondem às soluções de POPOP com variação de pH, em (2) podemos observar que a largura de banda é aproximadamente igual ao espectro (1) e apresenta três picos intensos centrados em 356 nm (a2), 374nm (b2) e 401 nm (c2). Em (3) observamos uma banda mais alargada entre [300 nm – 435 nm], com picos centrados em (361, 380 e 405) nm, podemos observar que as bandas sofrem um *blue shift* com a diminuição do pH quando comparado ao espectro (1), o pico em 355 m em (1) é acrescido de 6 nm com a diminuição do pH, ou seja, solução mais ácida.

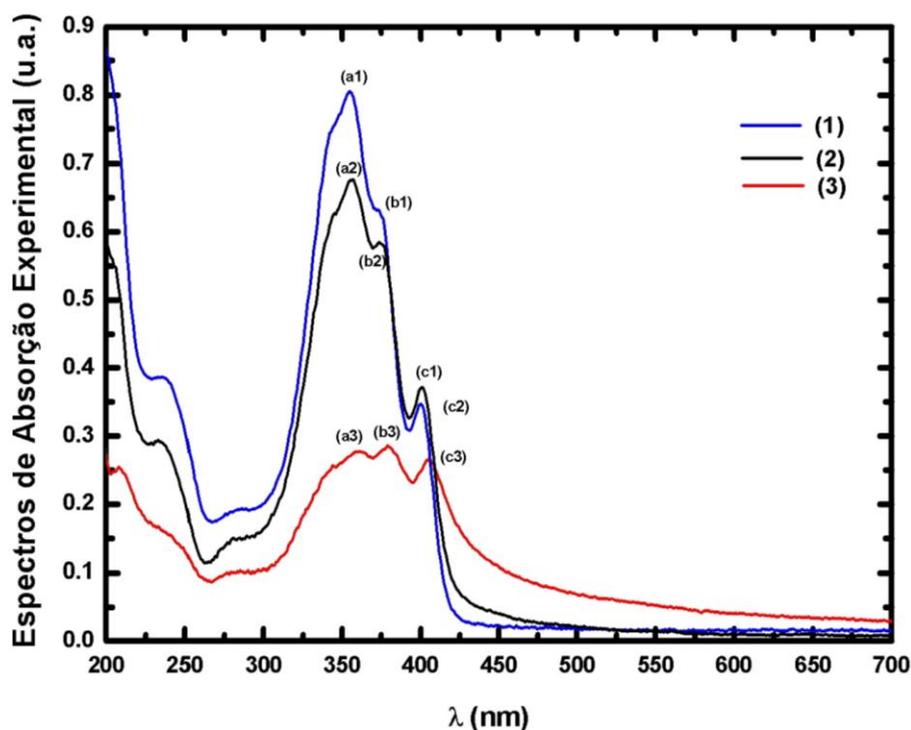


Figura 65 – Espectros de absorção experimental UV-Visível de solução metanólica de POPOP. A banda (1) corresponde à solução de POPOP em meio aquoso puro, as bandas (2) e (3) correspondem as soluções de POPOP aquoso com pH variado.

Na segunda etapa dos procedimentos experimentais o gel APP/POPOP foi sintetizado a partir da solução de POPOP puro, e de POPOP com pH variado, as amostras dos géis respectivos às soluções foram caracterizadas por espectroscopia de absorção, onde observamos a transmissão das características do composto nanoestruturado ao gel/APP. A Figura 66 mostra o espectro de absorção no UV-Visível para gel APP/POPOP sintetizado a partir da adição de solução POPOP puro sem pH variado. Observamos para este espectro uma

banda de absorção óptica entre [311 nm - 412 nm], que se encontra aproximadamente no intervalo da largura de banda do espectro (1) (Figura 65) de POPOP em solução (puro); a banda de APP/POPOP puro apresenta três picos de absorção centrados em $\lambda = 358$ nm (a), 377 nm (b) e 402 nm.

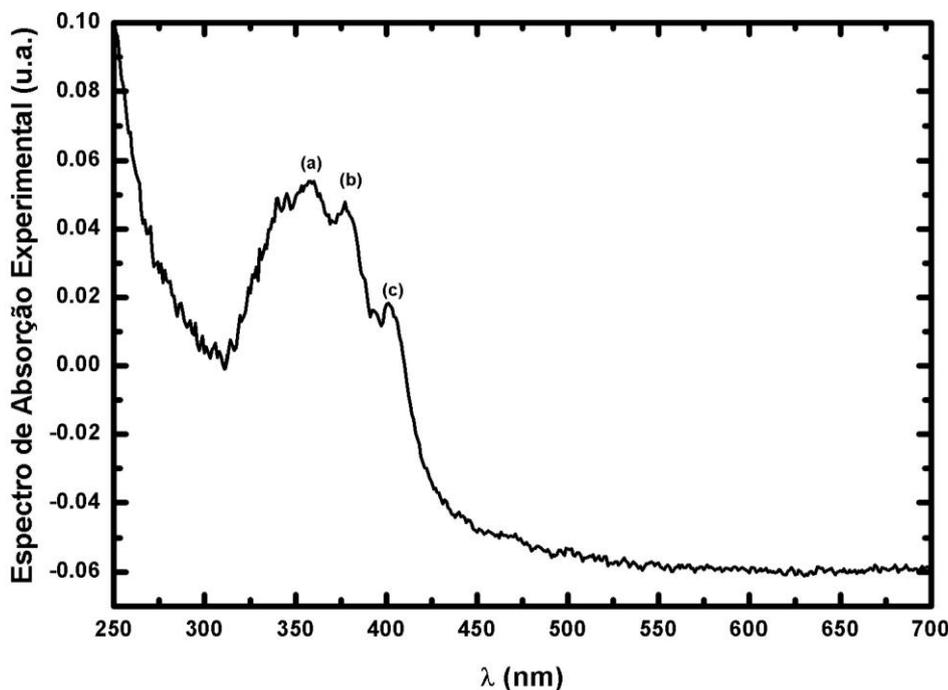


Figura 66 – Espectro de absorção experimental UV-Visível gel APP/POPOP puro. A banda de absorção óptica apresenta três picos centrados em $\lambda = 358$ nm (a), 377 nm (b) e 402 nm.

Em análise de dados observamos claramente que as moléculas de POPOP foram incorporadas pelo gel/APP, mediante comparação entre os espectros (1) da Figura 65, que corresponde ao POPOP (puro) em solução metanólica, e espectro da Figura 66 correspondendo ao gel APP/POPOP (puro), isto é sem variação de pH da solução. As bandas de absorção em ambos os espectros são compostas por picos de absorção em faixas equivalentes com largura de banda de 110 nm (POPOP solução) e [101 nm] [APP/POPOP]. Os picos de absorção menos intensos para (POPOP em solução) estão centrados em comprimentos de onda de 374 nm (b1) e 400 nm (c1) (Figura 65) do espectro de absorção (1), e para APP/POPOP (Figura 66) em $\lambda = 377$ nm (b) e 402 nm. Os picos mais intensos para [POPOP em solução] e APP/POPOP estão centrados em [$\lambda = 355$ nm] e $\lambda = 358$ nm, respectivamente. De acordo com os resultados teóricos podemos aquilatar a correspondência entre as bandas de absorção, e propor que as propriedades do composto POPOP foram

transmitidas ao gel/APP, mediante a absorção máxima de 355.39 nm com desvio padrão de ± 3.0 nm que correspondente a média da convergência das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$. Inferimos que os picos verificados nos espectros de absorção experimental de POPOP em solução e gel APP/POPOP centrados em 355 nm [358 nm], correspondem as principais transições eletrônicas HOMO \rightarrow LUMO ($|H \rightarrow L\rangle$) da estrutura de POPOP C2.

Podemos notar que o pico centrado em $\lambda = 356$ nm do espectro (2) (Figura 65) correspondente a POPOP em solução de pH variado, está contido na margem teórica de ± 3.0 nm para a absorção máxima de POPOP C2. De modo que podemos supor que o espectro (2) corresponda à estrutura C2 e seu comportamento é explicado por uma pequena variação de pH em relação à solução de POPOP puro, com pH neutro.

No espectro (3) da Figura 65 o pico máximo de absorção centrado em 361.0 nm corresponde à transição eletrônica principal $|H \rightarrow L\rangle$, de acordo com os dados teóricos obtidos a partir da média das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ das configurações descorrelacionadas da simulação MC para POPOP C1 que convergem para uma média de absorção de 361.25 nm com desvio padrão de ± 4.0 nm. Nota-se que esta transição não ocorre em APP/POPOP, assim supomos que a estrutura de POPOP C1 esteja em baixa concentração no gel APP/POPOP.

A Figura 67 mostra os espectros de absorção de APP/POPOP sintetizados a partir da solução de pH variado. No processo de sintetização do gel APP/POPOP, amostras distintas da solução precursora do gel foram submetidas a dois processos de formação: (I) sob centrifugação por 30 minutos, e (II) mantido em condições ambiente de temperatura, umidade e pressão (CNTP). Estes procedimentos podem influenciar na formação do gel APP, no caso (1) acelerando o processo de reticulação do gel. Sendo assim os espectros mostrados na Figura 67 correspondem (I) gel/centifugado (linha vermelha) e (II) gel naturalmente formado (linha preta), estão indicados para ambos os espectros as bandas (1) centradas em: $\lambda = 474$ nm (I) e $\lambda = 472$ nm (II); e banda (2) centradas em $\lambda = 511$ nm.

Comparando aos resultados teóricos observamos que a média da convergência das transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ para as formas C1(N⁺) e C2(N⁺) apresentam absorção máxima de 485.0 nm com desvio padrão de ± 26 nm e 472.0 nm com desvio padrão de ± 24 nm respectivamente. De modo que considerando as margens teóricas do desvio padrão das medias de absorção em relação aos resultados experimentais as bandas (1) e (2) são equivalentes às transições eletrônicas $|H \rightarrow L\rangle$ das formas C1(N⁺) e C2(N⁺), assim inferimos que estas conformações podem estar presentes no gel APP/POPOP.

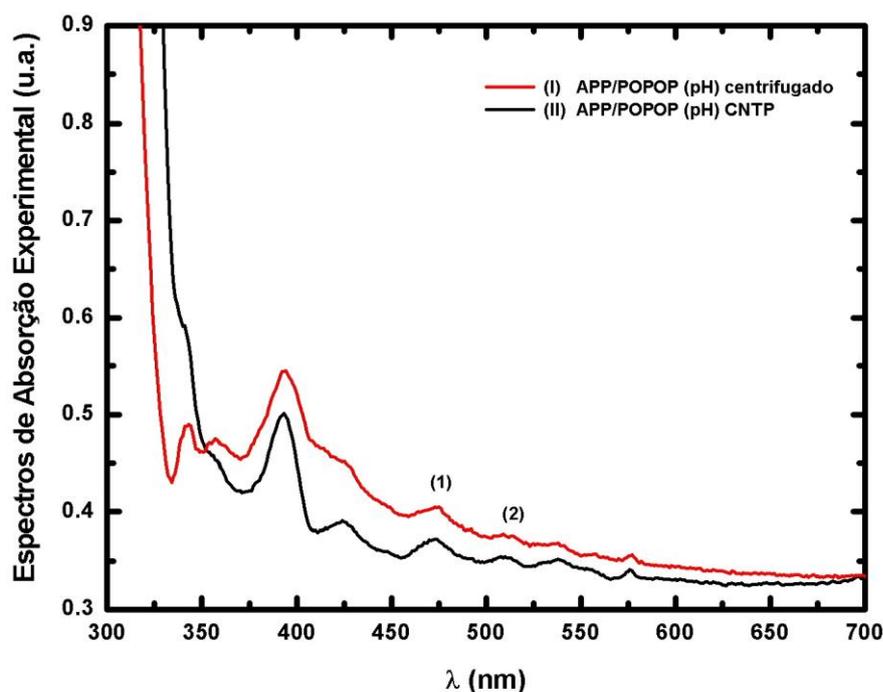


Figura 67 – Espectros de absorção experimental UV-Visível gel APP/POPOP com pH variado. As bandas de absorção ópticas (gel APP/POPOP centrifugado, e gel APP/POPOP sob CNTP) indicadas apresentam picos centrados em (1) $\lambda = 474$ nm (I) e $\lambda = 472$ nm (II), (2) $\lambda = 511$ nm (I) e (II).

Podemos assim concluir que os resultados experimentais e teóricos apresentam boa concordância, corroborando os efeitos que os anéis *oxazole* e *fenol* podem sofrer devido ações externas, conseqüentemente influenciando nas interações com o meio (solvente) ou moléculas vizinhas, rotações dos anéis centrais, mudança de seus estados eletrônicos ou características espectroscópicas [15,16].

4.3 Resultados Teóricos: Campo Elétrico Externo

4.3.1 Vermelho de Metila

Baseado nos estudos de molécula retificadora [27], as estruturas de Vermelho de Metila foram otimizadas pelo método semiempírico PM3 baseado na aproximação Hartree-Fock. Inicialmente obtivemos as estruturas otimizadas no estado fundamental, bem como a análise populacional de carga de Milliken distribuídas nos átomos das estruturas como mostra a Figura 68, onde observamos a distribuição de carga nas estruturas de VM (básico,

isoeletrônico, zwitteriônico). Podemos observar que as cargas distribuídas sob os átomos das estruturas estão correlacionadas entre as estruturas, entretanto observamos que a carga no átomo N₇ da dupla ligação azo ($-N_7=N_8-$) da estrutura zwitteriônico sofre um aumento significativo de carga que corresponde ao átomo de hidrogênio em N₇. Este aumento de carga é influenciado pela recombinação de carga na estrutura que contribui para uma maior separação de carga na estrutura contribuindo para a delocalização dos orbitais de fronteira.

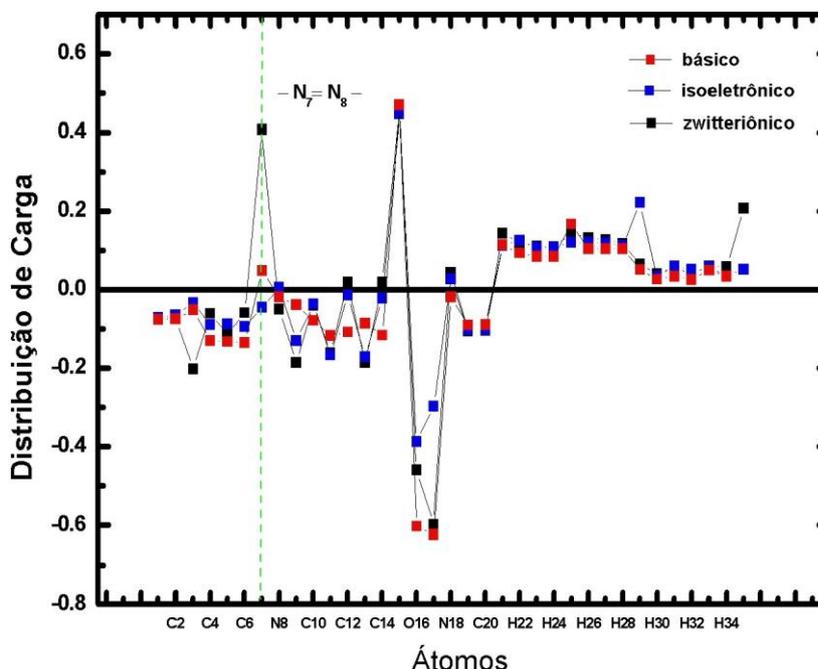


Figura 68 – Distribuição de carga sobre os átomos das estruturas de Vermelho de Metila. Os átomos N₇ indicados (linha tracejada) há aumento significativo de carga pela ligação NH⁺.

Esta análise pode ser complementada através da diferença energética entre os orbitais moleculares HOMO ($|H\rangle$) e os orbitais de condução eletrônica LUMO + K ($|L \rightarrow K\rangle$). Observamos que os gaps de energias das estruturas de Vermelho de Metila são de 7.56 eV (isoeletrônico), 6.19 eV (básico), 6.92 eV (zwitteriônico), de acordo com o estudo de semicondutores [28], as estruturas de VM apresentam características isolantes. Nas Figuras 69, 70 e 71 estão representados os orbitais $|H\rangle/|L\rangle$ para as estruturas de VM básico, isoeletrônico e zwitteriônico no estado fundamental respectivamente. Os orbitais $|H\rangle/|L\rangle$ apresentam-se delocalizados sobre estruturas de VM básico e zwitteriônico, com evidentes delocalizações sobre a ligação azo ($-N=N-$) entre dois radicais arila, podemos observar que para VM isoeletrônico o orbital $|H\rangle$ está essencialmente delocalizado sobre um dos radicais (arila = fenol, benzeno), neste caso podemos inferir que a ligação azo atua como um canal de

condução eletrônica, de modo a coloração típica de azo compostos está relacionado ao deslocamento dos elétrons entre os radicais.

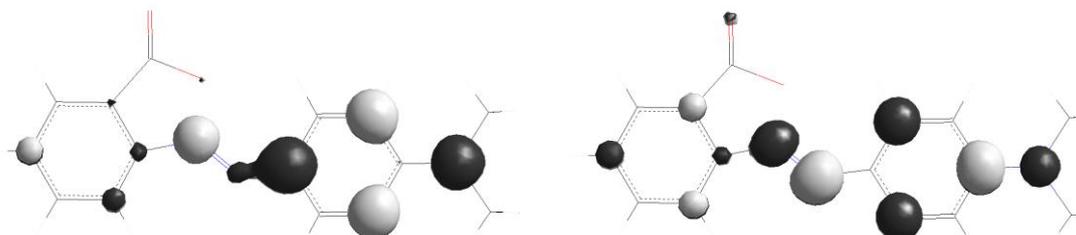


Figura 69 – Orbitais HOMO (esquerda) →LUMO (direita) de VM básico, delocalizado sobre os grupos de caráter doador (–OH) e aceitador (O=) e sobre o anel associado a ligação azo, respectivamente.

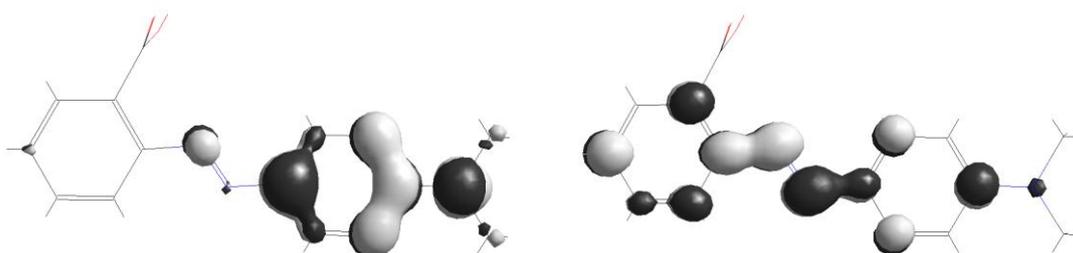


Figura 70 – Orbitais HOMO (esquerda) →LUMO (direita) de VM isoeletrônico, delocalizado sobre o radical arila ligado ao grupo $N(C_2H_6)$, e sobre a ligação azo, respectivamente.

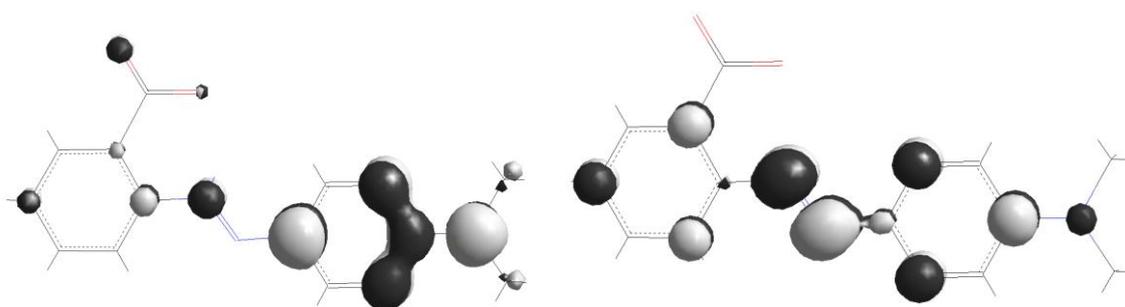


Figura 71 – Orbitais HOMO (esquerda) →LUMO (direita) de VM Zwitteriônico, delocalizado sobre o radical arila ligado ao grupo $N(C_2H_6)$, e sobre a ligação azo, respectivamente.

A diferença de energia dos níveis energéticos [$|L\rangle - |L+K\rangle$] pode ser estimada a partir de valores aproximativos do potencial de troca através das estruturas moleculares podendo assim medir os seus efeitos quanto a retificação eletrônica. Entretanto este caráter pode ser observado a partir da inversão dos níveis de energia ($|L\rangle$) e ($|L+K\rangle$), na Figura 72, estão presentes os níveis de energia de inversão, para VM básico e zwitteriônico obtivemos a inversão $|L\rangle \rightarrow |L+2\rangle$, para isoeletrônico a inversão ocorre em $|L \rightarrow +1\rangle$, onde temos um caráter similar LUMO (doador) e LUMO (aceitador), onde a diferença de energia são de 1.59 eV (básico), 0.85 eV (isoeletrônico) e 1.79 eV (zwitteriônico). De modo que VM isoeletrônico encontra-se na faixa de energia de semicondutores inorgânicos como Ge (0.66 eV) e Si (1.12 eV) [28].

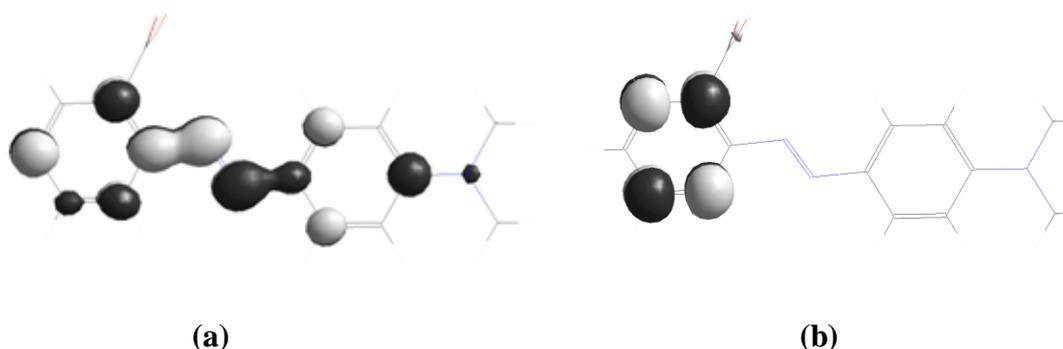


Figura 72 – Inversão dos orbitais nos níveis de energia LUMO e LUMO $\rightarrow +2$ gap de 0.85 eV.

Para análise do transporte de carga nas estruturas do corante orgânico, recorreremos à otimização da conformação de VM isoeletrônico, sob presença de campo elétrico externo bidirecional $+X$ e $-X$, que de acordo com análise de inversão dos níveis de energia ($|L+K\rangle$) apresentou boa resposta para retificação eletrônica. A Figura 73 mostra as curvas características de retificação de VM isoeletrônico bipolarizado sob campo elétrico externo em X . As curvas estão delimitadas pelos pontos representados por $(-rcd)$ e $(+rcr)$ referentes às regiões de corte sob polarização direta (d) e polarização reversa (r) respectivamente, para ambas as curvas sob campo $+X$ e $-X$, os valores de $(-rcd)$ e $(+rcr)$ são de -2.02 V e 2.97 V respectivamente.

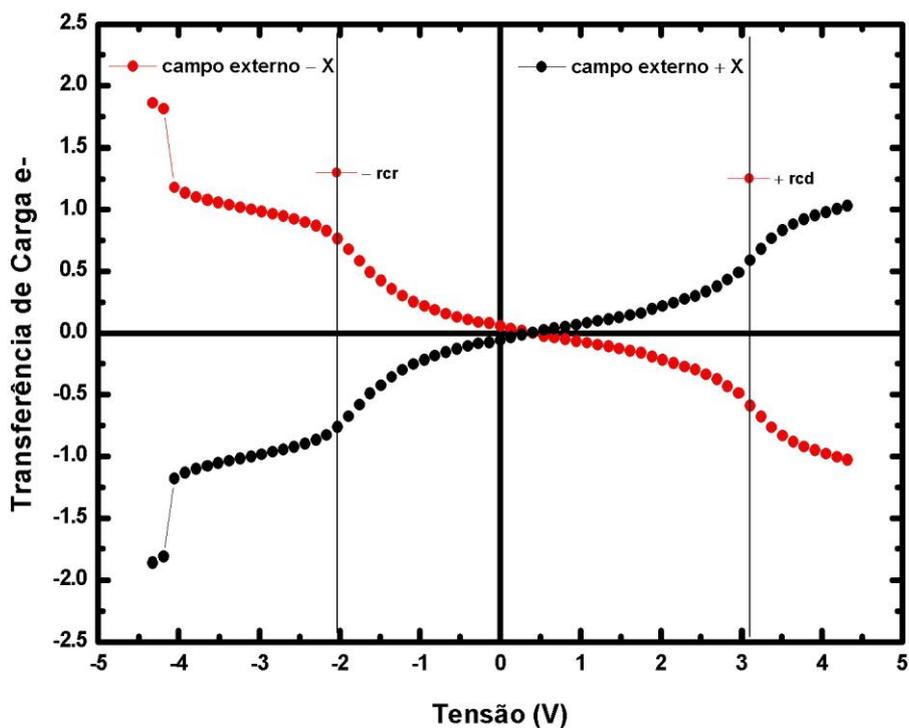


Figura 73 – Curva de transferência de carga eletrônica (e-) em função da tensão (V) ao longo da estrutura de VM isoeletrônico de 1.35 nm.

A Figura 74 mostra um zoom da curva de transferência eletrônica (1) sob campo externo + X da estrutura de VM, delimitada entre as regiões de corte sob polarização direta (+ rcr) e reversa (- rcd) segundo a (Figura 73). A curva em (2) mostra a medida experimental da densidade de corrente em função da tensão aplicada ($J \times V$) obtida a partir dos eletrodos FTO/PEDOT-P3HT/ e Alumínio (*corrente de escuro*) de um dispositivo nanofabricado com camada fotossensível de Vermelho de Metila. Os pontos (a) e (b) sob polarização direta e reversa indicados na Figura 74, mostram correlação [teórico-experimental] de tensão, onde observamos em (a) -1.49V [-1.50 V] e (b) 1.48 V [1.50 V].

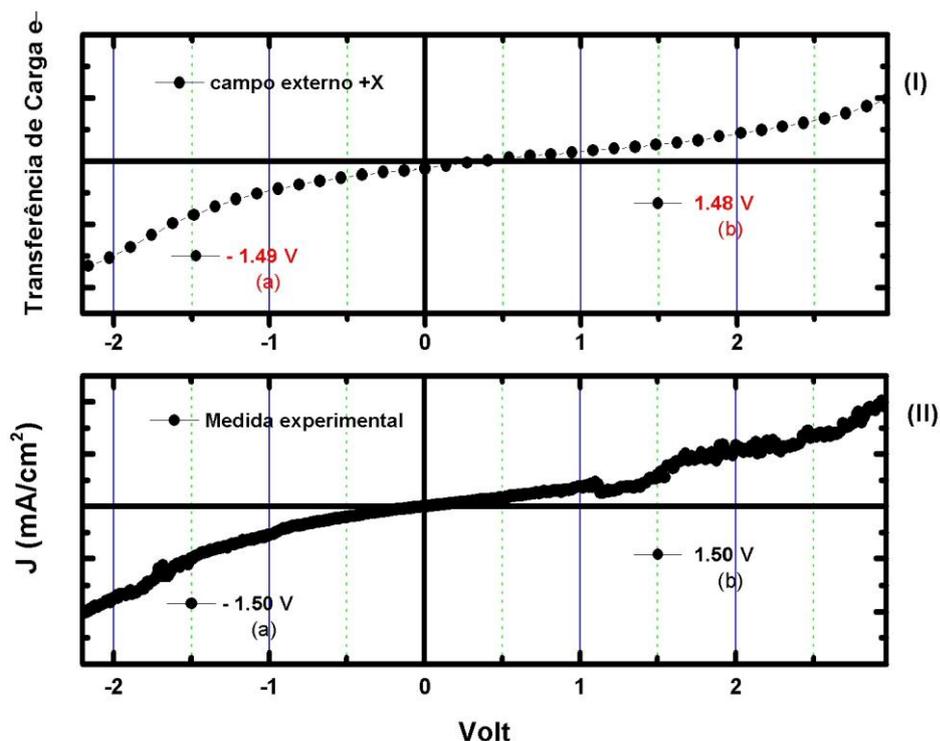


Figura 74 – Comparativa das curvas teórica (I) e experimental (II), transferência de carga eletrônica (e^-) pela tensão (V) e densidade de corrente (J) em função da tensão aplicada (V), obtida a partir de filme fino de VM como camada fotossensível entre eletrodos FTO/PEDOT-P3HT/ e Alumínio (corrente escuro).

Os resultados mostram boa concordância entre o indicativo de transporte de carga (Figura 74-I) e a densidade de corrente em função da tensão ($J \times V$) aplicada nos eletrodos do dispositivo nanofabricado descrito na seção (4.4.1). De modo que propomos ao comportamento da curva ($J \times V$) na faixa de tensão de aproximadamente $[-2.0 \text{ V} - 2.97 \text{ V}]$ é essencialmente a contribuição da estrutura de Vermelho de Metila isoeletrônico na retificação eletrônica, que estão presentes no filme fino fotossensível entre os eletrodos FTO/PEDOT-P3HT/ e Alumínio. A anti-simetria entre a polarização direta e reversa obtida nas curvas sob campo + X e -X (Figura 73) é referente ao caráter aceitador ($O=$) e doador ($-OH$) discutido na seção 4.1.1; que prevê a formação de pontes de hidrogênio em meio aquoso.

4.3.2 POPOP

Analogamente ao estudo das propriedades de retificação eletrônica para VM (seção 4.3.1) as estruturas de POPOP C1 e C2 foram analisadas. A Figura 75 mostra a distribuição de carga em cada átomo das estruturas C1 e C2. Os átomos de C12 a C17 correspondem ao anel central de ambas as estruturas.

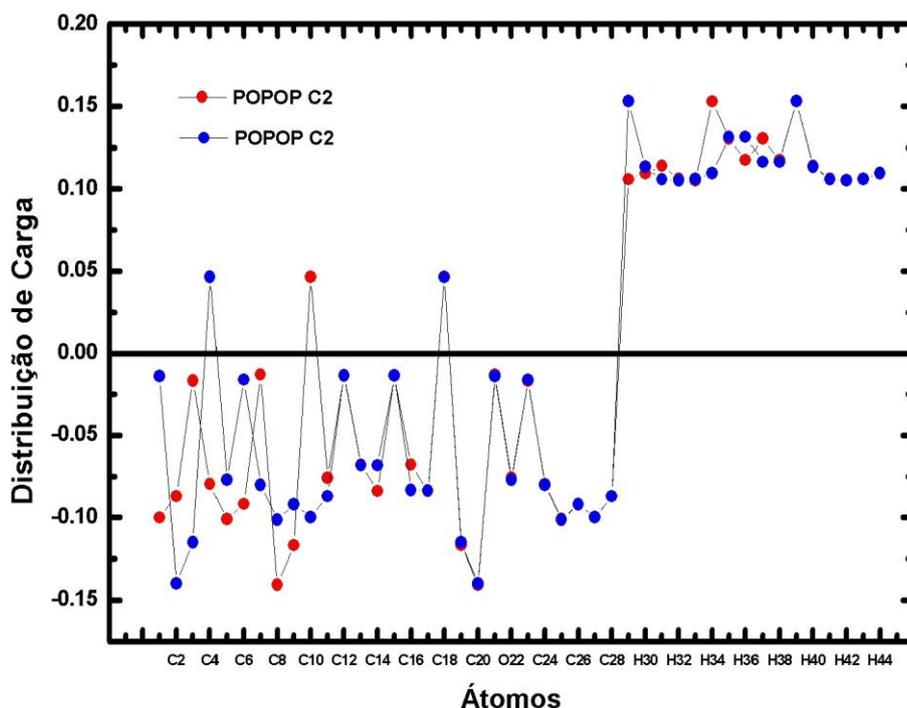
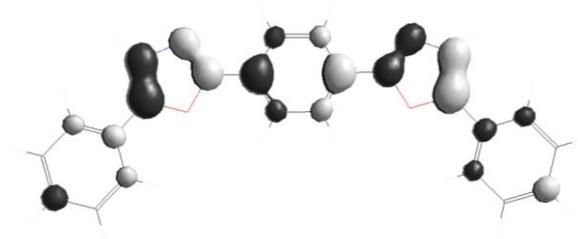
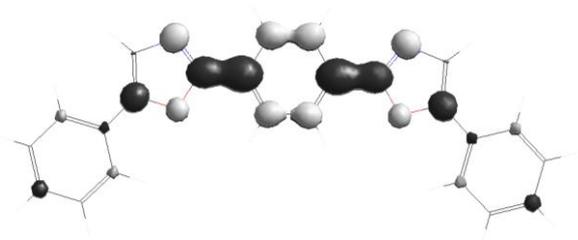


Figura 75 – Distribuição de carga sobre os átomos das estruturas de POPOP C1 e C2.

Mediante as análises dos orbitais de fronteira observamos os efeitos da distribuição de carga nos átomos, onde em ambas as estruturas de POPOP os orbitais HOMO e LUMO do estado fundamental, estão delocalizados sobre os anéis centrais de C1 e C2 como mostra as Figuras 76 e 77. Verificamos que a energia de gap para ambas as estruturas é de 7.39 eV, de acordo com a diferença de energia dos níveis energéticos $[|L\rangle - |L \rightarrow +K\rangle]$ os valores aproximativos do potencial de troca a partir da inversão dos níveis de energia ($|L\rangle$) e ($|L \rightarrow |L + K\rangle$) são de 0.59 eV (C1) e 0.61 eV (C2). As Figuras 78 e 79 mostram a inversão dos níveis para C1 e C2 que ocorrem em $[|L\rangle \rightarrow |L+1\rangle]$, onde o anel central configura-se como canal de condução eletrônica entre as ramificações (2,5-Diphenyloxazole).

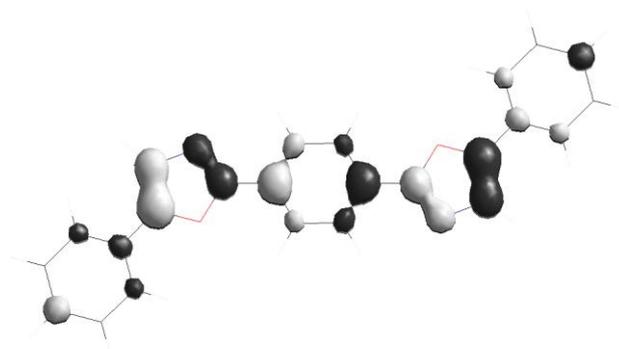


(a)

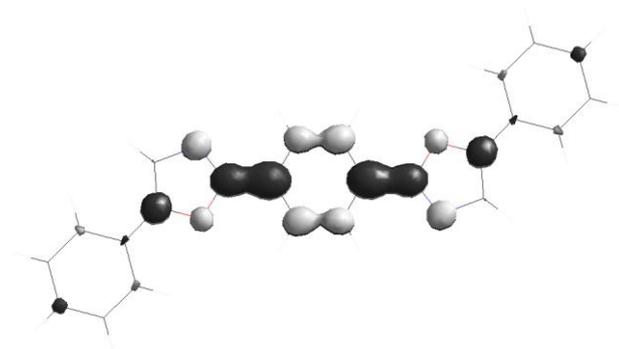


(b)

Figura 76 – Orbitais HOMO (a) →LUMO (b) de POPOP C1, delocalizados sobre os anéis *oxazoles*.

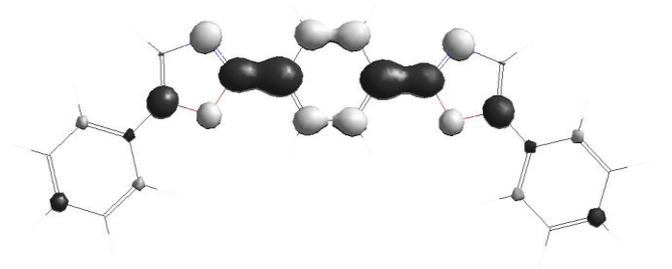


(a)

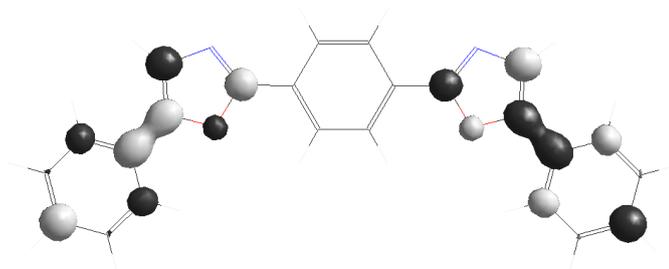


(b)

Figura 77 – Orbitais HOMO (a) →LUMO (b) de POPOP C2, delocalizados sobre os anéis *oxazoles*.

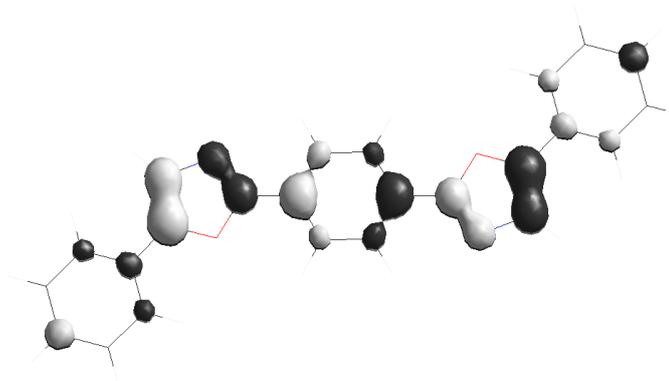


(a)

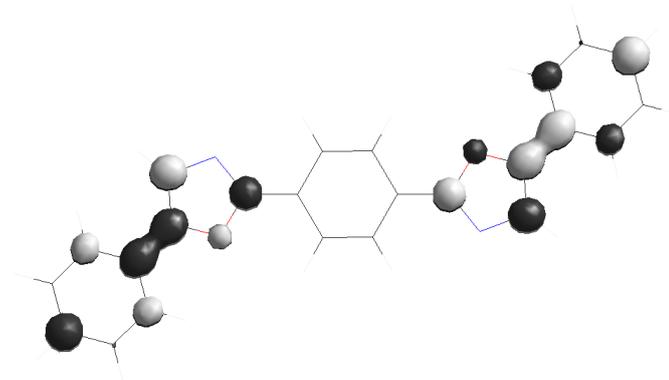


(b)

Figura 78 – Inversão dos orbitais nos níveis de energia $|L\rangle$ (a) \rightarrow $|L+1\rangle$ (b) para POPOP C1, gap de 0.59 eV.



(a)



(b)

Figura 79 – Inversão dos orbitais nos níveis de energia $|L\rangle$ (a) \rightarrow $|L+1\rangle$ (b) para POPOP C2 de gap 0.61 eV.

Para análise do transporte eletrônico, as estruturas C1 e C2 foram otimizadas sob campo elétrico externo alinhado ao eixo molecular Y. A Figura 80 mostra as curvas para POPOP C2 sob campo externo +Y e -Y, observa-se que a estrutura sob polarização direta e reversa apresenta comportamento similar de um elemento resistivo linear ideal, onde acima de 7 V, observamos uma região de *break* que corresponde a região de quebra de ligações ou defeitos provocados pelo campo elétrico externo aplicado.

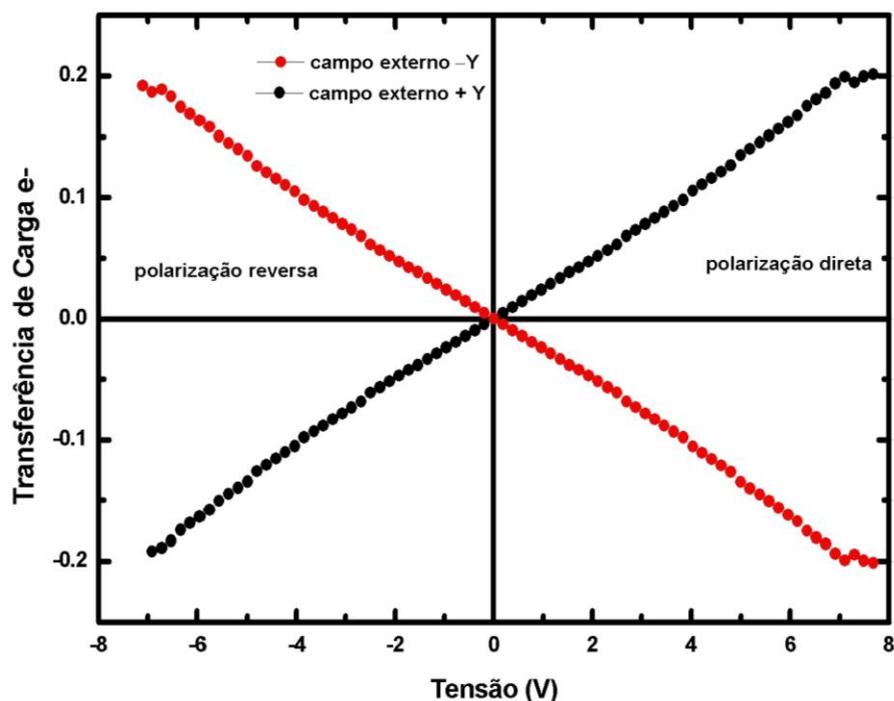


Figura 80 – Curva de transferência de carga eletrônica em função da tensão (V) ao longo da estrutura de POPOP C2 de 1.92 nm.

Na Figura 81, temos o comportamento da estrutura de POPOP C1 submetida a campo elétrico externo +Y e -Y. Observamos que os pontos indicados sob as retas em azul correspondem às regiões de corte (rc) de -2.86 V (rcr) e 2.86 V (rcd), onde denominamos (r) polarização reversa e (d) polarização direta. As demais regiões estão delimitadas pelas retas (vermelha) região de saturação de: [- 4.82 V (rsr) – 4.86 V (rsd)]; (preta) região ativa de: [- 7.26 V (rar) – 7.26 V (rad)] e (rbd/rbr) região de *break*, quebra de ligação molecular e/ou defeitos na estrutura pela intensidade do campo.

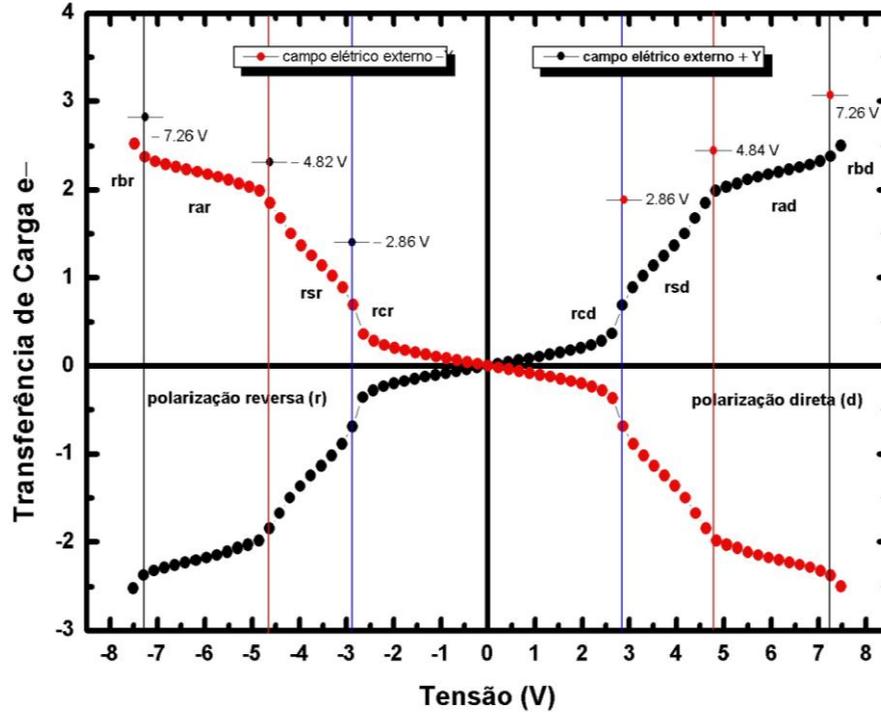


Figura 81 – Curva de transferência de carga eletrônica em função da tensão (V) ao longo de POPOP C1 de 2.20 nm.

Objetivando corroborar resultados teóricos e experimentais, na Figura 82 mostramos um zoom da curva de C1 em campo elétrico externo + Y na região delimitada pelas retas em azul (Figura 81) e curva (J×V) experimental descrita na seção (4.4.2). Podemos observar que as curvas apresentam comportamento similar na mesma faixa de tensão de aproximadamente [-2.86 V – 2.86V], destacamos os pontos (a) e (b) que mostram valores equivalentes de tensão de aproximadamente -1.98 V (polarização reversa) e 1.54 V (polarização direta).

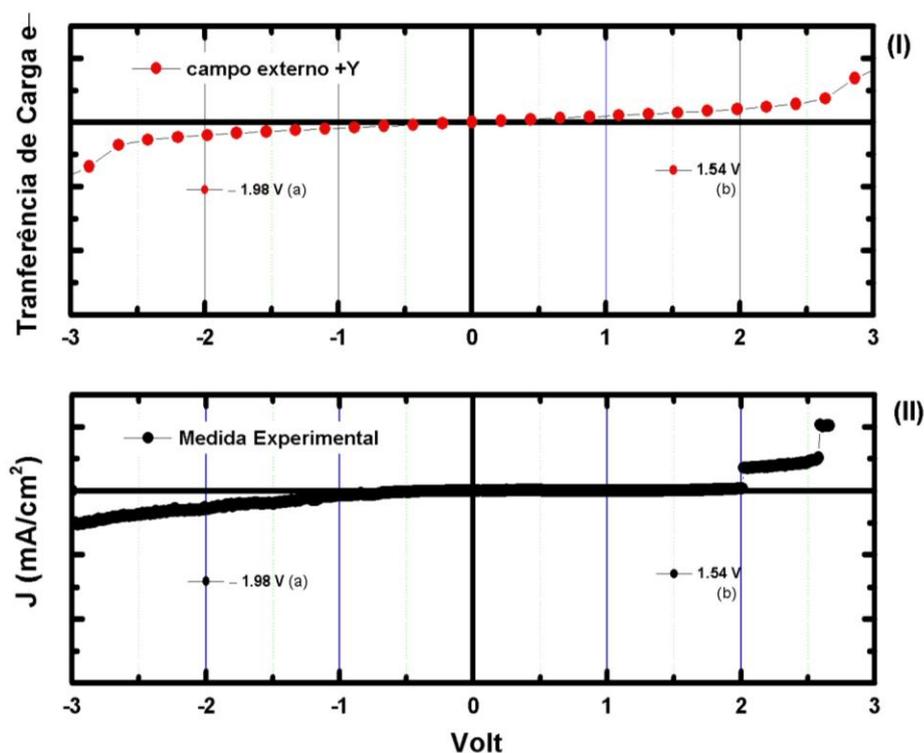


Figura 82 – Comparativa das curvas teórica (I) e experimental (II), transferência de carga eletrônica (e^-) pela tensão (V) e densidade de corrente (J) em função da tensão aplicada (V), obtida a partir de filme fino de POPOP como camada fotossensível entre eletrodos FTO/PEDOT-P3HT/ e Alumínio (corrente escuro).

De acordo com os resultados apresentados podemos inferir que o comportamento de retificação eletrônica é atribuído à estrutura de POPOP C1, mediante comparativo entre as curvas teóricas de transferência de carga eletrônica (e^-) em função da tensão (V). Propomos que o comportamento resistivo da estrutura C2 seja conferido as interações com moléculas de solventes, ou outras estruturas de moléculas [15,16], que favorecem a rotações dos anéis *oxazoles* associados ao anel benzeno central (Figura 83). Bem como efeitos de protonação que podem ocorrer nas estruturas como descrito na seção (4.1.2), estes efeitos podem favorecer o aumento de gap da estrutura C2 (0.61 eV) em relação a estrutura C1 (0.59 eV).

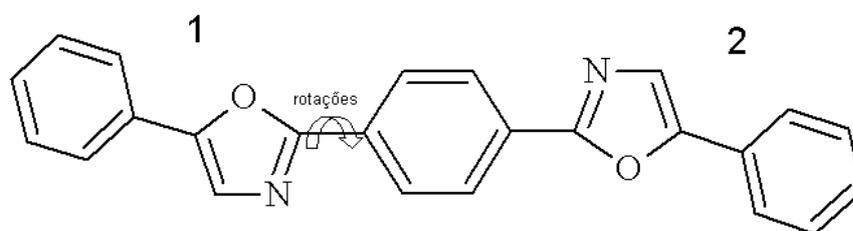


Figura 83 – Cartum representando as variações na estrutura de POPOP como rotações dos grupos *oxazoles-benzene* devido interações com o meio.

Quando um dos grupos *oxazole-benzene* (1-2 indicados na Figura 83) está associado a um anel benzeno, temos uma nova estrutura que corresponde aos *5-phenyl-oxazole* (PPO) (Figura 84) que é um luminescente orgânico [29]. Na Figura 85 podemos observar as curvas de transferência de carga (e^-) em função da tensão (V) das estruturas de POPOP e PPO, podemos observar que na faixa delimitada pelas linhas em (vermelho) de $-2.64\text{ V} - 2.64\text{ V}$ o transporte eletrônico é essencialmente atribuído à estrutura de PPO, que são os grupos associados ao anel benzeno central que formam a estrutura de POPOP.

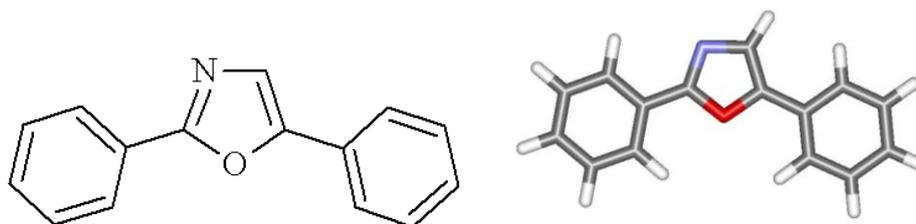


Figura 84 – Representação estrutural de PPO (esquerda) e geometria otimizada por PM3.

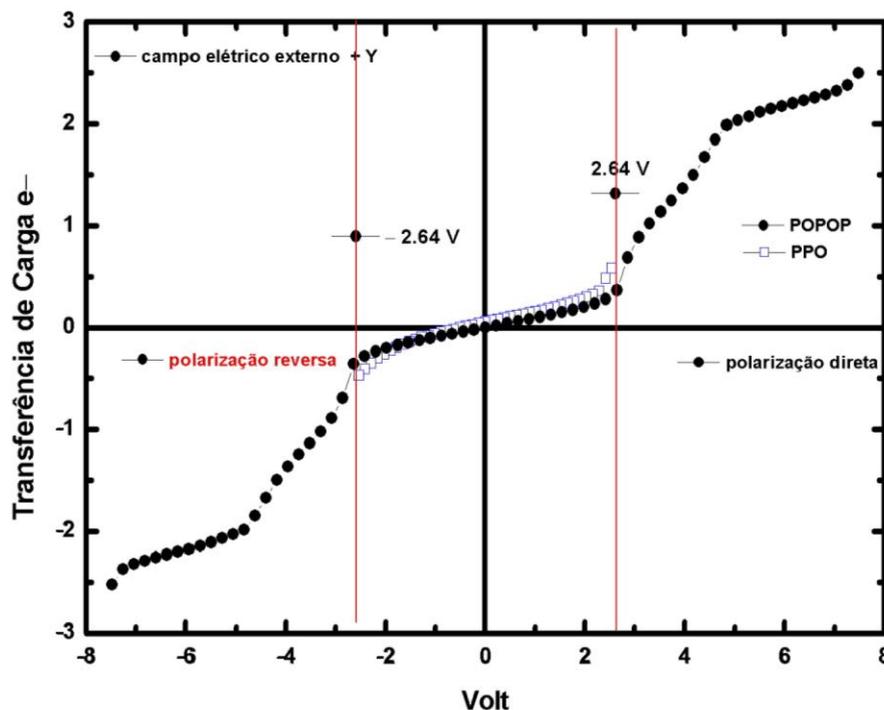


Figura 85 – Curvas de transferência de carga (e^-) em função da tensão (V), obtidas a partir do efeito de campo elétrico externo + Y das estruturas de POPOP e PPO, a delimitação (linhas vermelhas) de $-2.64\text{ V} - 2.64\text{ V}$ correspondem à contribuição dos grupos *oxazole-benzene* da estrutura C1 no indicativo de transporte eletrônico.

Vale ressaltar que os mesmos procedimentos teóricos foram aplicados para obtenção da curva de transferência de carga (e^-) em função da tensão (V) para a estrutura de PPO.

4.4 Resultados Experimentais: Monocamada Ativa

4.4.1 Vermelho de Metila

Nos dispositivos de monocamadas ativas, o corante orgânico Vermelho de Metila, atua como camada fotossensível. Na preparação da solução de VM utilizamos uma solução metanólica de concentração 2mol/L. Na Figura 86 a (esquerda) representa amostras de dispositivos MA/VM adsorvida entre o primeiro eletrodo blenda FTO/PEDOT-P3HT (anodo) e segundo eletrodo Alumínio (catodo), a (direita) temos a representação esquemática do dispositivo em corte transversal onde observamos as das camadas dispostas em estrutura “sanduíche”. O anodo e cátodo são responsáveis pela coleta de buracos e coleta de elétrons respectivamente. O eletrodo de Alumínio foi depositado por evaporação a vácuo sobre máscara de preparação de amostras.

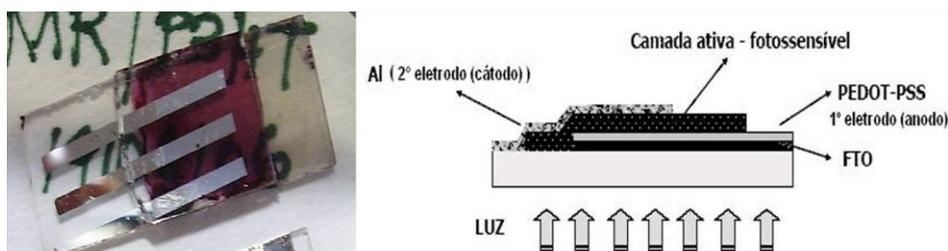


Figura 86 – Fotografia dos dispositivos blenda/VM, adsorção em substrato FTO/ polímeros (eletrodo 1 anodo) /VM/Alumínio (eletrodo 2 catodo) [esquerda], esquema da disposição de camadas em secção de corte transversal.

A camada fotossensível de VM foi adsorvida por centrifugação (*spin coating*) a velocidade de rotação de 3000 rpm, gerando um filme fino de espessura média de 21 nm. Esta espessura foi medida em um perfilômetro DekTak III (Veeco Instruments). A morfologia da superfície do filme de VM (Figura 87) mostra a imagem topográfica obtida por microscopia de força atômica (AFM) em modo *tapping*. A imagem mostra uma área de $3.55 \mu\text{m} \times 3.55 \mu\text{m}$ que revelam platôs, definidos como arranjos de domínios dispostos verticalmente em

relação à superfície do substrato cuja espessura de 21.31 nm é verificada a partir dos maiores relevos.

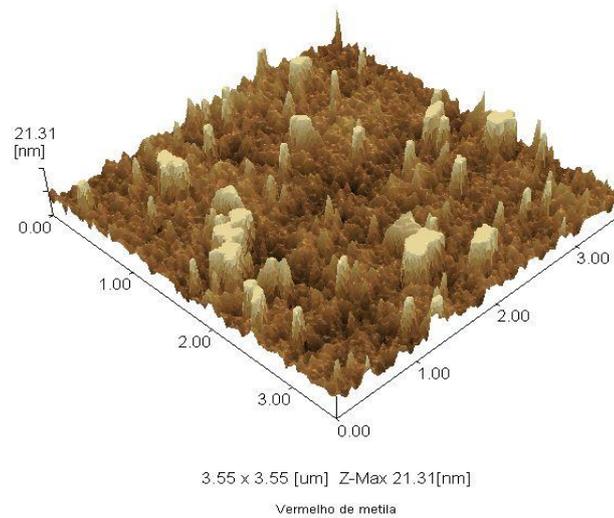


Figura 87 – Topografia tridimensional da superfície de Vermelho de Metila obtida por microscopia de força atômica modo *tapping* de área $3.55 \mu\text{m} \times 3.55 \mu\text{m}$ e espessura de 21.31nm.

As propriedades elétricas de arranjos fotovoltaicos são obtidas partir da análise das curvas de densidade de corrente elétrica \times tensão aplicada ($J \times V$). A Figura 88, mostra a curva característica $J \times V$ na ausência de luz para dispositivo BMA/VM sob polarização direta observamos eletrodo FTO/PEDOT/P3HT é polarizado positivamente e o eletrodo de alumínio é polarizado negativamente. Na ausência de luz não existe formação de pares por absorção de fótons e a corrente elétrica é chamada de *corrente de escuro* [30]. O dispositivo apresenta comportamento similar de um diodo retificador de junção p-n, apresentando maior resposta a corrente elétrica sob tensão reversa.

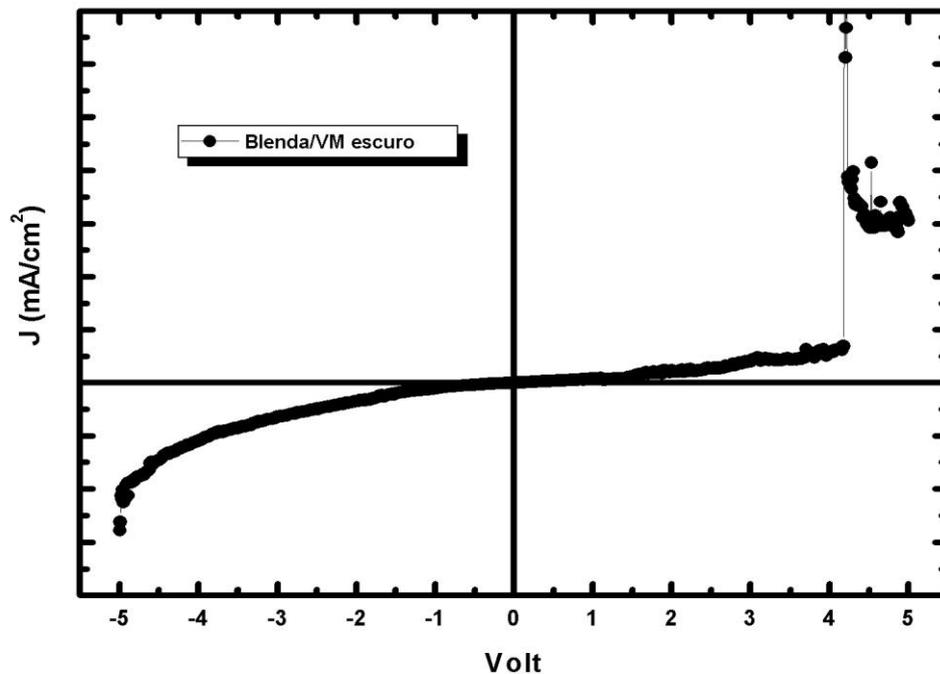


Figura 88 – Curva J×V para o dispositivo “monocamada” fotossensível de VM entre eletrodos os FTO/PEDOT-P3HT e Alumínio, medida de corrente no escuro.

Na seqüência o dispositivo foi submetido às mesmas medidas elétricas sob incidência de luz monocromática de 550 nm através do substrato FTO. A Figura 89 mostra o comportamento da curva J×V, onde a curva (o) representa a medida da densidade de corrente elétrica sob incidência de luz, observamos que a criação de portadores de carga pela absorção de luz que gera a corrente elétrica, intensifica o sinal da densidade de corrente reversa em função da tensão aplicada, o dispositivo comporta-se como um fotodetector. Observamos que sob tensão direta o dispositivo apresenta curva J×V característica análoga de diodos túnel.

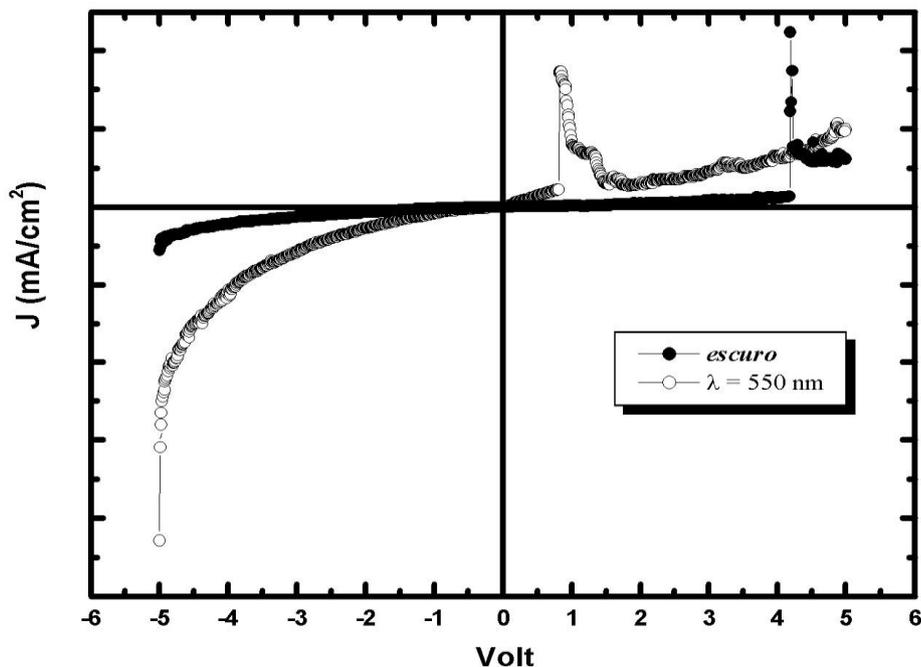


Figura 89 – Curva J×V para dispositivo de camada fotossensível de Vermelho de Metila entre eletrodos os FTO/PEDOT-P3HT/Alumínio, (○) curva medida obtida com incidência de luz monocromática (550 nm), (●) medida tomada sob aplicação de tensão (corrente de escuro).

4.4.2 POPOP

Ressaltamos que os mesmos procedimentos para a nanofabricação de Blenda/VM, foram empregados para obtenção de Blenda/POPOP (Figura 90). Onde utilizamos uma solução etanólica de concentração 2mol/L, que foi adsorvida como monocamada fotossensível entre eletrodos de FTO/PEDOT-P3HT (anodo) e segundo eletrodo de Alumínio (catodo).

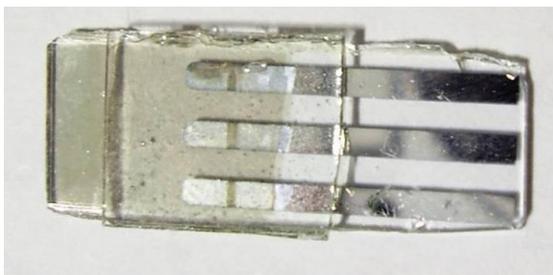


Figura 90 – Fotografia dos dispositivos blenda/POPOP, adsorção em substrato FTO/PEDOT/P3HT-Al, a disposição das camadas depositadas sobre o substrato são de acordo com o esquema da Figura 86.

O filme de POPOP foi depositado por *spin coating*, a velocidade de 750 rpm, entre os eletrodos e foi caracterizado por AFM modo *tapping*. O filme apresentou espessura de 128 nm medida por um perfilômetro DekTak III (Veeco Instruments). A (Figura 91) mostra a morfologia da superfície do filme de POPOP cuja área é de $20.0 \mu\text{m} \times 20.0 \mu\text{m}$ que revelam platôs, definidos como arranjos de domínios dispostos verticalmente em relação à superfície do substrato cuja espessura de 128 nm é tomada a partir dos domínios de maior relevo.

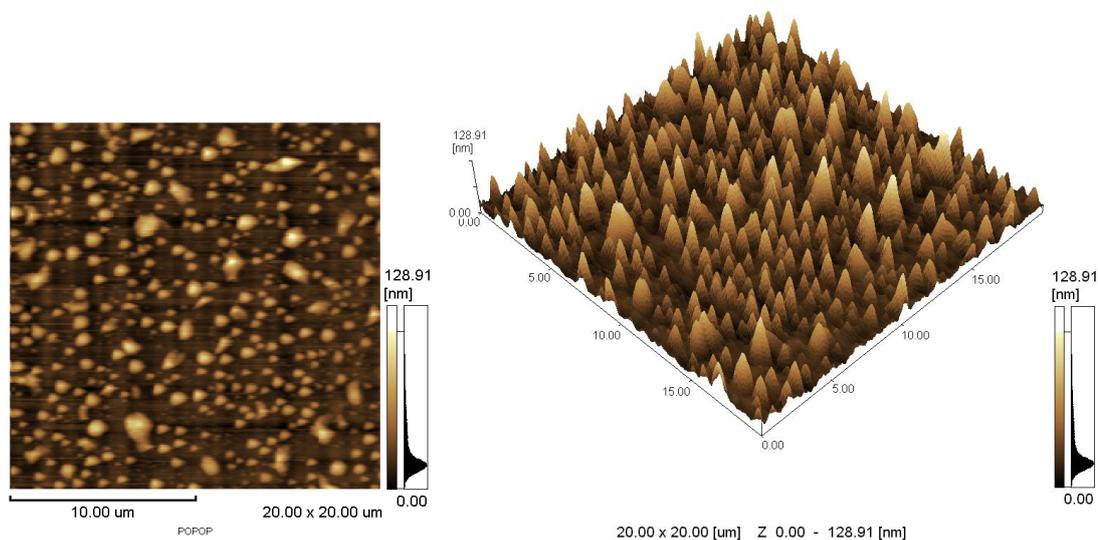


Figura 91 – Topografia da superfície de POPOP (esquerda), imagem tridimensional (direita) obtida por microscopia de força atômica modo *tapping* de área $20.0 \mu\text{m} \times 20.0 \mu\text{m}$ de espessura 128.0 nm .

As propriedades elétricas do filme de POPOP entre os eletrodos foram obtidas através da curva de densidade de corrente elétrica \times tensão aplicada ($J \times V$). Na Figura 92, está representada curva característica $J \times V$ na ausência de luz nos dispositivos BMA/ POPOP, sob polarização direta observamos que o eletrodo FTO/PEDOT/P3HT é polarizado positivamente e o eletrodo de alumínio é polarizado negativamente, onde observa-se uma maior resposta de sinal sob polarização reversa.

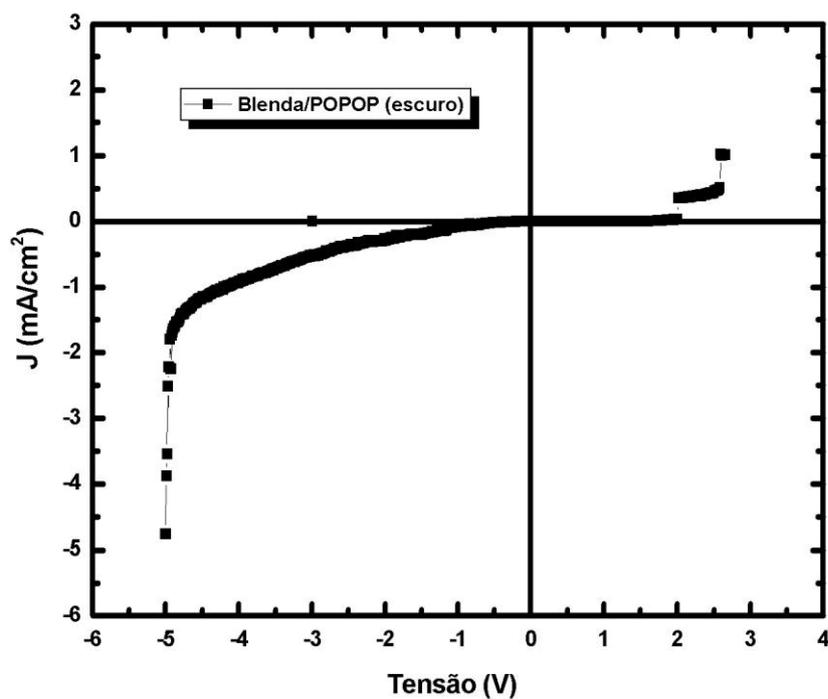


Figura 92 – Curva J×V para o dispositivo “monocamada” fotossensível de POPOP entre eletrodos os FTO/PEDOT-P3HT e Alumínio, medida de corrente no escuro.

Seqüencialmente o dispositivo foi exposto a incidência de luz monocromática de 550 nm através do substrato FTO, e aferidos as medidas de J×V (Figura 93) a curva (o) representa a medida da densidade de corrente elétrica sob incidência de luz, onde há criação de portadores de carga pela absorção de luz que gera a corrente elétrica intensificando o sinal da densidade de corrente sob polarização direta e reversa em função da tensão aplicada, de modo que sob iluminação os dispositivos comportam-se como fotodiodo (Anexo II)

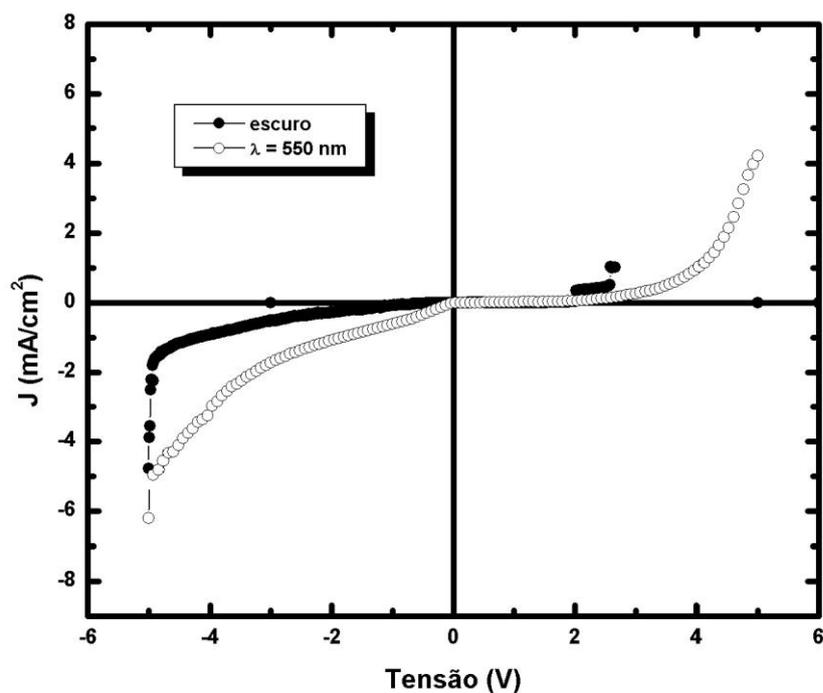


Figura 93 – Curva J×V para dispositivo de camada fotossensível de POPOP entre eletrodos FTO/PEDOT/P3HT e Alumínio, (o) curva medida obtida com incidência de luz monocromática (550 nm), (●) medida tomada sob aplicação de tensão (corrente de escuro).

4.5 Resultados Adicionais CDM e BDT

4.5.1 Resultados Teóricos CDM e BDT

Materiais semicondutores orgânicos são subdivididos por conveniência em três categorias: polímeros, oligômeros e moléculas pequenas, cujas propriedades mecânicas, químicas e eletrônicas dependem do comprimento da estrutura molecular [31]. Recentemente a classe dos polímeros conjugados semicondutores tem recebido forte atenção. Pesquisas relatam a grande aplicação desses polímeros tais como, de amortecedores de carros a biosensores [32, 33]. A notação de polímeros conjugados vem da definição conformacional para esta classe de nanoestruturas, são repetições de unidades nanoestruturadas, associadas por ligações simples (–) e duplas (=), alternadas. A mais avançada de suas aplicações é no desenvolvimento de *displays* onde são utilizados como diodos emissores de luz (LEDs). Outra promissora aplicação de polímeros semicondutores alcançou o campo dos dispositivos fotovoltaicos, pois podem ser utilizados no desenvolvimento de dispositivos tais como detectores ou células

solares [32]. Polímeros conjugados semicondutores com *band-gap* na faixa de 0.5 - 3.0 eV, possuem várias vantagens em relação a materiais inorgânicos, pois apresentam facilidade de processo, baixo custo de fabricação, uma grande variedade, além de que são ideais para a construção de dispositivos optoeletrônicos que emitem na região do visível [32, 34]. Um dos polímeros extensamente utilizado na produção de dispositivos semicondutores é o PPV (*poly(phenylene vinylene)*), cuja estrutura é dada pela associação de anéis benzeno (unidades fenileno) por ligações simples e duplas de carbono intercaladas entre si. Este polímero caracteriza-se por apresentar *band-gap* de aproximadamente 2.5 eV. Em geral, dispositivos semicondutores consistem em filmes finos dispostos em camadas sob eletrodos. A vantagem de se construir dispositivos baseados em polímeros semicondutores, reporta-se as associações covalentes dos materiais poliméricos que favorecem a disposição dos mesmos entre camadas [32]. Técnicas como *spin coating* são favoráveis a deposição de polímeros sobre camadas, que permite desenvolver dispositivos optoeletrônicos a partir de filmes finos. Os primeiros resultados para estes dispositivos reportam de 1990, quando R. Friend e J. Burroughes desenvolveram a partir de nanoestruturas poliméricas camadas finas sobrepostas (sanduíche) entre eletrodos (Figura 94). Onde o eletrodo negativo injeta elétrons no filme de polímero e o eletrodo positivo injeta buracos [32].

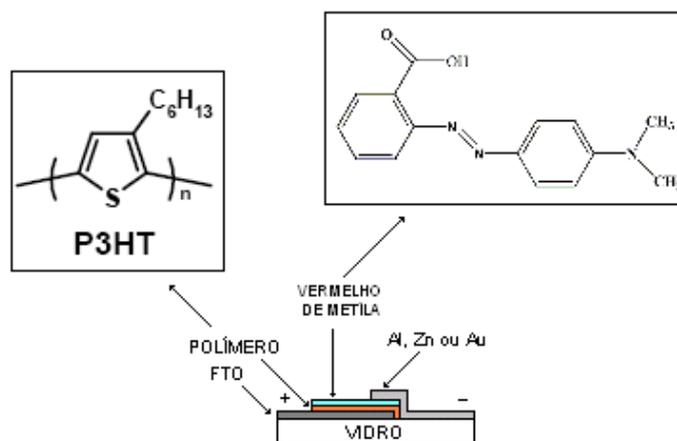


Figura 94 – Dispositivo nanoestruturado tipo blenda construído por técnica *spin coating*. Onde as camadas adsorvidas de polímeros são responsáveis pela injeção de elétrons e buracos, favorecendo o transporte eletrônico e condução pela camada fotoativa de Vermelho de Metila (VM) entre os eletrodos.

Ferraris e Lambert [34], produziram por eletropolimerização os polímeros PCDM e BDT (Figura 95) que apresentaram *band-gap* de 1 eV. Em [33], cálculos através dos métodos teóricos semiempíricos AM1 e PM3 (MOPAC) e *ab initio* DFT (base híbrida B3LYP) associado ao conjunto de base 6-31G a nível quântico, foram realizados para as

nanoestruturas de CDM [BDT] no estado fundamental, com 20 [34], 38 [66], 56 [98], 74 [130] e 92 [162] átomos para 1, 2, 3, 4 e 5 unidades dos oligômeros. O número de átomos considerado em cada oligômero é obtido através das relações $18n + 2$ (CDM) e $32n + 2$ (BDT), onde n é o número de unidades do monômero.

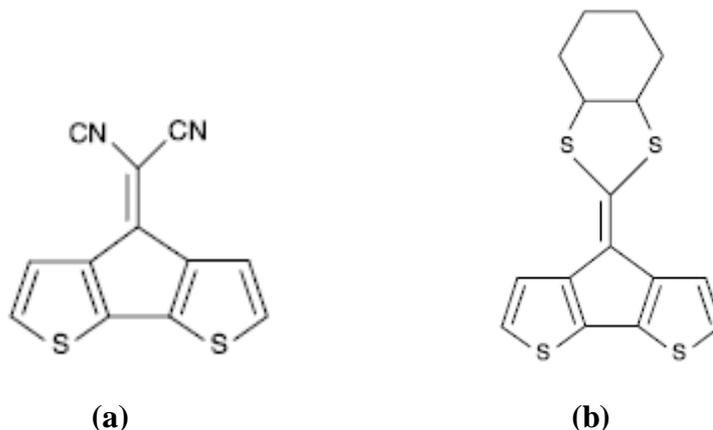


Figura 95 – Polímeros conjugados de (a) CDM e (b) BDT

As prováveis conformações estruturais encontradas para os dímeros das nanoestruturas de CDM e BDT foram essencialmente planares, com as seguintes notações (Figura 96).

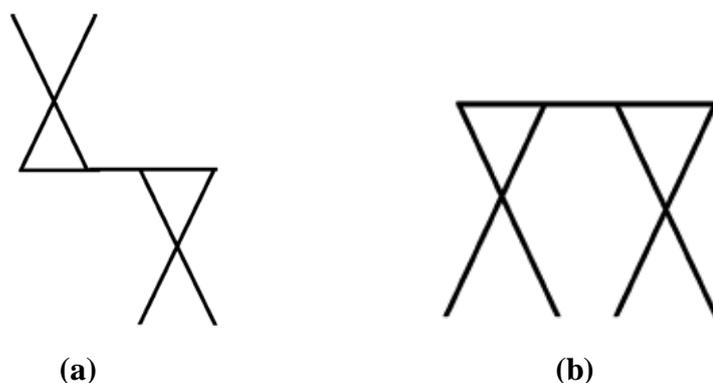


Figura 96 – Diagramas pictóricos das conformações para os dímeros de CDM e BDT, (a) conformação antiparalela (ud), (b) conformação paralela (dd).

As notações do tipo (ud) correspondem aos dímeros antiparalelos e (dd) dímeros paralelos, a mesma notação foi adotada para o conjunto correspondente aos trímeros com três possibilidades possíveis (Figura 97), (a) antiparalelo 1 (dud) e 2 (uud), e conformação paralela (ddd). Para as demais conformações o conjunto de possibilidades corresponde ao tetrâmero: (a) $dudu$, (b) $dddd$, (c) $duuu$, (d) $duud$, com cinco possíveis conformações. E para o pentâmero consideramos seis possíveis conformações que são: (a) $dudud$, (b) $dddddd$, (c) $ddudu$, (d) $uuduu$, (e) $duudu$, (f) $duuud$. De acordo com a [Tabela 1, referência 33 anexo III] são

apresentados os valores do momento de dipolo, energia eletrônica e calor de formação para conformações monômeras (m), dímeras (d), trímeros (tr), tetrâmeros (tetr) e pentâmeros (pent) das nanoestruturas de CDM e BDT, obtidos através dos métodos semiempíricos e DFT.

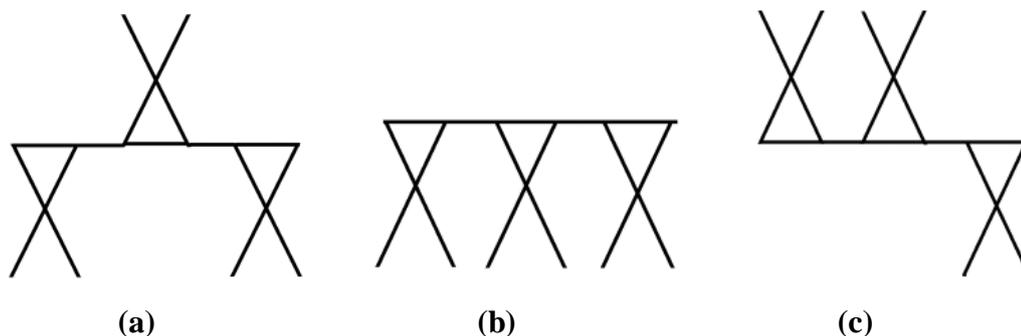


Figura 97 – Diagramas pictóricos das conformações para os trímeros de CDM e BDT, (a) antiparalelo 1 (*dud*), (b) paralelo (*ddd*) e (c) antiparalelo 2 (*uud*).

As estruturas geométricas encontradas mostraram características planas para cada nanoestrutura de CDM e BDT segundo os diagramas (Figuras 96 e 97). Os espectros de absorção na região do UV-Visível para ambos os polímeros apresentam uma largura de banda característica, cuja absorção máxima consiste na transição $\pi \rightarrow \pi^*$ de aproximadamente 950 nm (PCDM) e 626 nm (PBDT) como mostra nas Figuras 98 e 99. Os espectros foram obtidos através da normalização de funções gaussianas sobre os maiores valores da força do oscilador (o.s.).

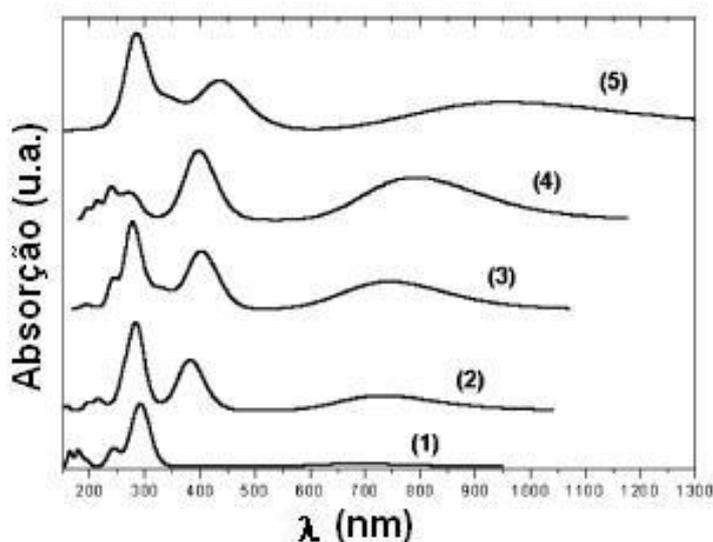


Figura 98 – Espectros de absorção teóricos UV-Visível, estado fundamental para monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentano (5) de CDM.

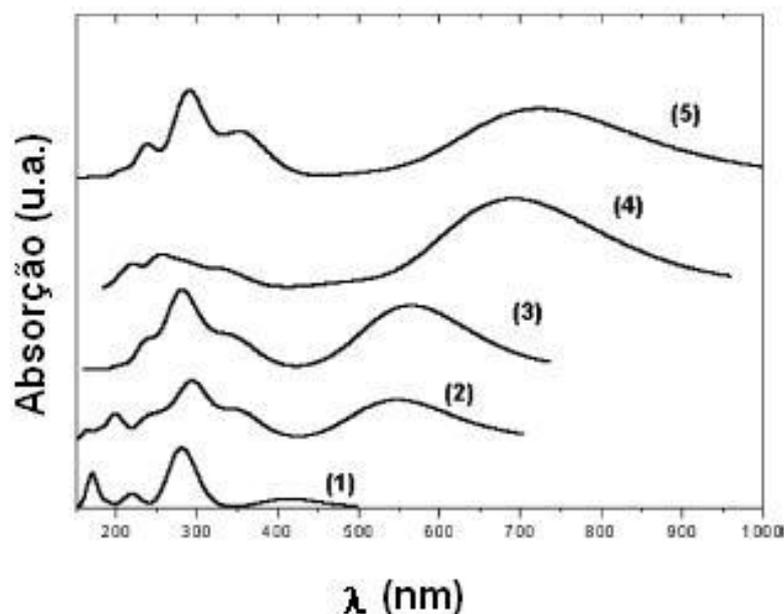


Figura 99 – Espectros de absorção teóricos UV-Visível, estado fundamental para monômero (1), dímero (2), trímero (3), tetrâmero (4), pentano (5) de BDT.

Para o monômero de CDM (1) observamos uma linha de convolução respectivo uma banda que corresponde a uma transição eletrônica pura $\pi \rightarrow \pi^*$ (que passaremos a tratar como $|H \rightarrow L\rangle$) o.s. de 0.10, com absorção máxima de aproximadamente 700 nm, a banda cuja absorção máxima é de aproximadamente 300 nm, corresponde à sobreposição de transições eletrônicas $|H-2 \rightarrow L+1\rangle$ e $|H-3 \rightarrow L+2\rangle$, com o.s. de 0.91 e coeficiente de 0.5. O dímero de CDM (2) apresenta uma absorção máxima de aproximadamente 750 nm com o.s. de 0.16, que corresponde à transição eletrônica pura $|H \rightarrow L\rangle$, as principais bandas ocorrem entre 250 nm – 400 nm e correspondem à sobreposição de diferentes transições eletrônicas $|H \rightarrow L\rangle$, $|H-1 \rightarrow L+1\rangle$, $|H-3 \rightarrow L\rangle$ e $|H-2 \rightarrow L\rangle$. Os espectros (3) e (4) apresentam um deslocamento para o vermelho quando comparamos com os espectros (1) e (2) respectivos ao monômero e dímero. Este comportamento é verificado com o aumento do comprimento da cadeia do oligômero. O mesmo estudo é desenvolvido para a nanoestrutura do BDT.

A tendência do aumento da cadeia do oligômero caracteriza-se pelo deslocamento espectral para a região do vermelho, outra forte evidência é vista segundo a Tabela 13, que mostra as energias de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ das cadeias nanoestruturadas (monômeros, dímeros, trímeros, tetrâmeros e pentâmeros) de CDM e BDT.

Tabela 13 – Cálculo teórico das energias de transições $\pi \rightarrow \pi^*$ para os monômeros, dímeros, trímeros, tetrâmeros e pentâmeros de CDM e BDT e absorção máxima na região UV-Visível, unidade (eV).

Polímeros	Monômero	Dímero	Trímero	Tetrâmero	Pentâmero	Experimental
CDM	1.76	1.57	1.39	1.30	1.28	1.28
BDT	2.58	2.13	1.91	1.76	1.74	1.73

Os dados obtidos segundo a Tabela 13 mostram que com a tendência ao aumento da cadeia polimérica há redução do bandgap dos oligômeros de CDM e BDT, resultado comparado aos polímeros baseados em (*3-alkylthiophenes*) cuja energia da transição eletrônica $|H \rightarrow L\rangle$ é de 1.67 eV [34]. Os resultados teóricos para os pentâmeros de CDM e BDT mostram-se de comum acordo com os resultados experimentais, de modo os oligômeros formados a partir de cinco unidades monoméricas descrevem satisfatoriamente cadeias poliméricas, demonstrando assim que todas as conformações geométricas são equiprováveis. Assim podemos comprovar a confiabilidade dos métodos utilizados em nossa análise.

Referências

- [01] S. Capone, M. Epifani, F. Quaranta, P. Siciliano, L. Vasanelli, *Thin Sol. Films*, **391**, 314-319, 2001.
- [02] A.P. Maciel, F. Paro, E.R. Leite, E. Longo, *Cerâmica*, **49**, 163-167, 2003.
- [03] O. Worsfold, C. Malins, M.G. Forkan, I.R. Peterson, B.D. MacCraith, D.J. Walton, *Sen. Act. B*, **56**, 15-21, 1999.
- [04] D.J. Walton, L.S. Miller, I.R. Peterson, A. Bradford, O. Worsfold, J. Scheerder, D.A. Parry, M.G. Forkan, C. Malins, B.D. MacCraith, *Synth. Metals*, **109**, 91-96, 2000.
- [05] F.R. Zaggout, *Mater. Lett.*, **60**, 1026-1030, 2006.
- [06] G.S. Devi, V. Bala Subrahmanyam, S.C. Gadkari, S.K. Gupta, *Anal. Chim. Acta*, **568**, 41-46, 2006.
- [07] P.J. Skrdla, S.S. Saavedra, N.R. Armstrong, S.B. Mendes, N. Peyghambarian, *Anal.Chem.*, **71**, 1332-1337, 1999.'
- [08] C. Sahoo, A.K. Gupta, A. Pal, *Desalination*, **181**, 91-100, 2005.
- [09] W.L. Jorgensen, D.S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *J. Am. Chem. Soc*, **118**, 11225-11236, 1996.
- [10] W.R. Rocha, K. Coutinho, W.B. de Almeida, S. Canuto, *Chem.Phys.Lett.*, **335**, 127-133, 2001.
- [11] K. Coutinho, "*Método Monte Carlo Aplicado à Simulação de Líquidos*", publicado no Livro de Resumos da VII Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, 48-73, 2000.
- [12] J.Ridley, M.C. Zerner, *Theor. Chim. Acta*, **32**, 111-134, 1973.
- [13] M.A.M. Cordeiro, W.P. Santana, R. Cusinato, J.M.M. Cordeiro, *J. Mol. Struc.: Theochem*, **759**, 159-16, 2006.
- [14] T. Malaspina, K. Coutinho, S. Canuto, *J. Chem. Phys.*, **117**, 1692-1699, 2002.
- [15] T. Kilicoglu, M.E. Aydin, Y.S. Ocak, *Physica B*, **388**, 244-248, 2007.
- [16] A.K. Dutta, *Journal Physics Chemistry B*, **101**, 569-575, 1997.
- [17] A.O. Doroshenko, A.V. Kirichenko, V.G. Mitina, O.A. Ponomaryov, *J. Photochem. Photobio. A*, **94**, 15-19, 1994.
- [18] S. C. S. Costa, R. M. Gester, J. R. Guimarães, J. G. Amazonas, S. B. C. Silva, A. Galembeck, J. Del Nero, *Opt. Materials*, **30**, 1432-1439, 2008.
- [19] E.C.O. Lima, F. Galembeck, *Journal of Colloid and Interface Science*, **166**, 309-315, 1994.

- [20] P. N. Prasad and D. J. Williams, *Introduction to Nonlinear Optics Effects in Molecules and Polymers*, Editora Wiley, New York, 1991.
- [21] F. Chaumel, H. Jiang, A. Kakkar, *Chem. Mater.*, **13**, 3389-3395, 2001.
- [22] S.Q. Tao, L. Xu, J.C. Fanguy, *Sensors & Actuator B*, **115**, 158-163, 2006.
- [23] B. Konig, O. Kohls, G. Holst, R.N. Glud, M. Kuhl, *Marine Chem.*, **97**, 262-276, 2005.
- [24] C.Y. Li, X.B. Zhang, Z.X. Han, B. Akermark, L.C. Sun, G.L. Shen, R.Q. Yu, *Analyst*, **131**, 388-393, 2006.
- [26] J. Del Nero, J.A.P. Silva, S.B.C. Silva, A. Galembeck, *Synth. Metals*, **135**, 157-158, 2003.
- [27] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, **29**, 277-283, 1974.
- [28] J. H. Davies, *The Physics of Low Dimensional Semiconductor*, Editora Cambridge University Press, New York, 1998.
- [29] A. O. Doroshenko, A. V. Kyrychenko, J. Waluk, *J. of Fluorescence*, **10**, 41-48, 2000.
- [30] F. M. Nodari, *Propriedades Opto-Elétricas de Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos em Bicamadas*, Dissertação de Mestrado, UFPR, 2005.
- [31] D. Natali, M. Sampietro, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A*, **512**, 419-426, 2003.
- [32] R. Friend, J. Burroughes, T. Shimoda, *Phys. World*, **12**, 35-40, 1999.
- [33] J. Del Nero, D.S. Galvão, B. Laks, *Opt.Mat.*, **21**, 461-466, 2002.
- [34] J.G. Amazonas, J.R. Guimarães, S.C.S. Costa, B. Laks, J. Del Nero, *J. Mol. Struct.: Theochem*, **759**, 87-91, 2006.

Conclusões e Perspectivas

Conclusões

Os estudos teóricos desenvolvidos para os compostos orgânicos de Vermelho de Metila e POPOP através dos métodos de Mecânica Quântica (MQ) e método sequencial Monte Carlo (MC) apresentaram boa concordância com resultados experimentais.

- As transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ na região do UV-Visível, para VM (básico, isoeletrônico e zwitteriônico) obtidas a partir da micro [primeira] camadas apresentaram absorção máximas de $434.33 \text{ nm} \pm 1.0 \text{ nm}$ [$436.34 \text{ nm} \pm 2.0 \text{ nm}$] (básico), $485.80 \text{ nm} \pm 2.0$ [$480.66 \text{ nm} \pm 3.0 \text{ nm}$] (isoeletrônico), e [$502.13 \text{ nm} \pm 3.0 \text{ nm}$] zwitterionico, que corroboram os resultados experimentais de absorção de 431 nm, 513 nm, 511 nm, na mesma região de absorção, obtidos da incorporação de Vermelho de Metila em Gel de Polifosfato de Alumínio (APP). Assim como as propriedades de VM, as características do composto POPOP, foram satisfatoriamente transmitidas ao colóide que apresentou mudança de coloração sob vapor ácido-base, atribuindo ao material APP/VM o caráter sensor de gás a baixa temperatura de processamento e baixo custo.
- A distância média das micro-camadas em relação ao VM básico [isoeletrônico] é de aproximadamente 1.9 \AA com 6 [3] moléculas de água, esta distância média é favorável à formação de pontes de hidrogênio.
- A densidade de estados local para VM ácido [básico] apresentou 17 [18] estados discretos de energia, e estrutura de banda de aproximadamente 230 meV. A diferença [LUMO – HOMO] = (gap) para (VM básico) é de 0.88 eV e 0.50 eV (básico) que resulta em um ligeiro *blue shift*, sendo que a faixa do gap de energia das estruturas de VM é típica de semicondutores orgânicos. Resultados que corroboram medidas experimentais recentes de diodos de barreira Schottky.
- No estudo de retificação eletrônico o comportamento da curva (J×V) na faixa de tensão de aproximadamente [$- 2.0 \text{ V} - 2.97 \text{ V}$] é essencialmente a

contribuição da estrutura de Vermelho de Metila presentes no filme fino fotossensível entre os eletrodos FTO/PEDOT-P3HT/ e Alumínio, de acordo com as análises teóricas.

- Os dispositivos nanoestruturados de VM (fotodetector) sob polarização direta apresentam forte efeito de resistência diferencial negativa, tanto no escuro quanto no claro, característico de diodo túnel, entretanto na polarização reversa o dispositivo nanoestruturado apresenta retificação intrínseca similar ao comportamento de diodos zener, sob as mesmas condições de tensão.
- Os resultados encontrados para as transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$ teóricas dos polímeros conjugados de CDM e BDT, apresentam boa concordância com os resultados experimentais. A energia de gap para as absorções máximas corresponde à bandgaps de 1.28 eV [1.74 eV] para CDM [BDT] a nível teórico, de modo que os resultados experimental apresentam valores de 1.28 eV [CDM] e 1.73 eV [BDT], confiabilizando os métodos teóricos B3LYP/6-31G, PM3 e AM1 utilizados.
- Todas as conformações adotadas (paralelas e antiparalelas) para as geometrias (monômeros, dímeros, trimeros, tetrâmeros e pentâmeros) são equiprováveis.
- De acordo com análise teórico-experimental concluímos que as características da estrutura de POPOP foram transmitidas ao gel APP. Médiante correspondência entre a média da convergência das transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de 355.39 nm \pm 3.0 nm, e banda de absorção experimental de [POPOP em solução] e gel APP/POPOP, com picos centrados em [355 nm] e 358 nm, que correspondem as principais transições eletrônicas HOMO \rightarrow LUMO ($|H \rightarrow L\rangle$) que corresponde a conformação de POPOP C2 presente nos materiais.
- O comportamento de retificação eletrônica é atribuído à estrutura de POPOP C1, mediante comparativo entre as curvas teóricas de transferência de carga eletrônica (e^-) em função da tensão (V), de POPOP C1 e C2. Sendo que comportamento resistivo da estrutura C2 pode ser conferido as interações com moléculas de solventes, ou outras moléculas, que favorecem a rotações dos anéis *oxazoles* associados ao anel benzeno central da estrutura.
- Na faixa de tensão [- 2.64 V – 2.64 V] o indicativo de transporte eletrônico é essencialmente atribuído à estrutura de PPO, que são os grupos associados ao anel benzeno central que formam a estrutura de POPOP.

Em linhas gerais concluímos que os modelos teóricos utilizados para corroborar os resultados experimentais descreveram satisfatoriamente o comportamento dos compostos orgânicos nos dispositivos nanoestruturados de corantes orgânicos.

Perspectivas

Diante da viabilidade do uso das técnicas de nanofabricação e caracterização no desenvolvimento de dispositivos nanoestruturados, estudos posteriores poderão ser investigados com o propósito de melhorar o desempenho dos dispositivos apresentados. Neste caso a utilização de novos processos de fabricação. Apresentamos a seguir novas contribuições e sugestões que enfatizam as perspectivas de novos trabalhos.

- 1) Baseado no estudo investigativo desenvolvido para os sistemas de VM em dispersão em fase líquida, através dos métodos baseados em Mecânica Quântica acoplados ao método seqüencial de simulação Monte Carlo. Desenvolver estudo análogo para os sistemas de Vermelho de Metila e POPOP em diferentes solventes, Metanol (CH_3OH) e Etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). Bem como a incorporação dos sistemas em matriz Sol-Gel.
- 2) Fabricação de dispositivos sensores de gás baseado na estrutura de guia de onda planar, a partir de matriz coloidal de APP por nanolitografia (electron-beam).
- 3) Sugerimos avaliações, sob técnica de Z-Scan, para os filmes finos de VM/AIPP, bem como para o sistema de POPOP/AIPP, onde é possível analisar os efeitos de hiperpolarizabilidades e transmitância através dos filmes finos de polifosfato de alumínio incorporados de VM e POPOP.
- 4) Sugerimos a fabricação de dispositivos nanoestruturados da combinação de polímeros de CDM e BDT, na composição dos dispositivos do tipo blendas, descritos neste trabalho. Cujas finalidades são aumentar o desempenho dos efeitos elétricos e ópticos, como condutividade e eficiência quântica dos dispositivos.
- 5) Sugerimos medidas de eficiência quântica externa IPCE% para os dispositivos nanoestruturados tipo blenda com camada fotossensível de VM e POPOP, que permite obter informações sobre o número de portadores de carga que contribuem para a fotocorrente em função da intensidade de luz incidente na camada fotoativa do dispositivo.

Apêndice – A

- **Patente.**

- COSTA, S.C.S., REIS, M.A.L., DEL NERO, J., ROMAN, L.S., *Fotodiodo Orgânico Nanoestruturado*. PI0603868-9 - BRA. (cópia Anexo I)

- **Artigos Publicados.**

- COSTA, S.C.S., AMAZONAS, J.G., GUIMARÃES, J.R., LAKS, B., DEL NERO, J., *Theoretical Modelling of Low Band-Gap Organic Oligomers*. Journal of Molecular Structure Theochem, v. 759, p. 87-91, 2006. (cópia Anexo II)
- COSTA, S.C.S., GESTER, R.M., FERREIRA, R., GUIMARÃES, J.R., AMAZONAS, J.G., DEL NERO, J., SILVA, S.B.C., GALEMBECK, A., *The Entrapment of Organic Dyes into sol-gel Matrix: Experimental Results and Modeling for Photonic Applications*, Optical Materials, v. 30, p. 1432-1439, 2008. (cópia Anexo II)

- **Trabalhos Apresentados em Congressos (Nacionais/Internacionais).**

- I ESCOLA DE NANOFABRICAÇÃO/ CBPF 2007

COSTA, S.C.S., DEL NERO, *Polyphosphate host applied to Development of the optoelectronic device.*

COSTA, S.C.S., DEL NERO, *Methyl Red Photodetector.*

- XXIX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA 2006.

COSTA, S.C.S., DEL NERO, J., SILVA, S.B.C., GALEMBECK, A, COUTINHO, K., CANUTO, S., *Sensor de Gás em Sol-Gel Incorporados com Indicadores Azo.*

COSTA, S.C.S., DEL NERO, J., SILVA, S.B.C., GALEMBECK, A, COUTINHO, K., CANUTO, S., *Sol-Gel/POPOP Supramolecular Optoelectronic Device.*

COSTA, S.C.S., SAMPAIO, A.S., DEL NERO, J., OLIVEIRA, R.J., FAUSTINO, W.M., GALEMBECK, A, COUTINHO, K., CANUTO, S., *Investigação Teórico-Experimental de Novos Dispositivos Orgânicos via Sol-Gel.*

- XXVIII EUROPEAN CONGRESS ON MOLECULAR SPECTROSCOPY 2006.

COSTA, S.C.S., FERREIRA, R., GESTER, R.M., DEL NERO, J., COUTINHO, K., CANUTO, S., *Spectroscopic Characterization of pH Indicators by QM/MM Methodology.*

Anexo I – Patente

- Fotodiodo Orgânico Nanoestruturado – PI0603868-9 (BRA)
COSTA, S.C.S., REIS, M.A.L., DEL NERO, J., ROMAN, L.S.

Anexo II – Publicações

- AMAZONAS, J.G., COSTA, S.C.S, GUIMARÃES, J. R., LAKS, B., DEL NERO, J., **Theoretical Modelling of Low Band-Gap Organic Oligomers.** Journal of Molecular Structure Theochem, v. 759, p. 87-91, 2006.
- COSTA, S.C. S, GESTER, R.M., FERREIRA, R., GUIMARÃES, J.R., AMAZONAS, J.G., DEL NERO, J., SILVA, S.B.C., GALEMBECK, A., **The Entrapment of Organic Dyes into sol-gel Matrix: Experimental Results and Modeling for Photonic Applications.** Optical Materials, v. 30, p. 1432-1439, 2008.