

Universidade Federal do Paraná
Curso de Pós-graduação em Física
Dissertação de Mestrado

Joniel Carlos Francisco Alves dos Santos

Densidade de estados eletrônicos para polímeros
conjugados em um modelo de rede

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-graduação
em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade
Federal do Paraná, como parte dos requisitos necessá-
rios à obtenção do grau de Mestre em Física

Orientador: *Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire*

Curitiba - PR

2012

S237d

Santos, Joniel Carlos Francisco Alves dos

Densidade de estados eletrônicos para polímeros conjugados em um modelo de rede [manuscrito] / Joniel Carlos Francisco Alves dos Santos. – Curitiba, 2012.

65f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Impresso.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2012.

Orientador: José Arruda de Oliveira Freire.

1. Polímeros. 2. Compósitos poliméricos. 3. Filme polimérico.
I. Universidade Federal do Paraná. II. Freire, José Arruda de Oliveira. III. Título.

CDD: 547.7

"If we were to name the most powerful assumption of all, which leads one on and on in an attempt to understand life, it is that all things are made of atoms, and that everything that living things do can be understood in terms of the jiggings and wiggings of atoms."

R.P.Feynman

Agradecimentos

- À minha família;
- Ao meu orientador Prof. Dr. *José Arruda de Oliveira Freire* (UFPR) pela motivação e influência decisiva na minha formação acadêmica e científica;
- À minha namorada Roberta Andrioli Pereira de Mello
- Ao Prof. Dr. *Carlos Eduardo Fiore* (UFPR) pelo incentivo;
- Aos colegas e professores da pós-graduação;
- Ao FISUX Group pelo suporte computacional. Em particular pelo template \LaTeX THESIS que formatou esta dissertação;
- Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro;
- À Universidade Federal do Paraná.

Resumo

Os polímeros conjugados, que possuem uma cadeia de carbonos com alternância de ligações duplas e simples, são um dos materiais básicos para a eletrônica orgânica. Em aplicações são utilizados filmes poliméricos amorfos de alta densidade, em inglês *polymer melt*.

Determinar uma relação entre a morfologia do filme polimérico e suas propriedades de transporte de carga é um problema chave que apenas recentemente começou a ser investigado.

Em nosso trabalho queremos estabelecer um modelo básico onde, a partir de parâmetros simples que caracterizam a morfologia do sistema, sejamos capazes de extrair a densidade de estados eletrônicos (DOS) do sistema, e verificar como esta é afetada pela morfologia do filme.

Modelamos o filme polimérico como um conjunto de cadeias ideais com rigidez em uma rede cúbica. Associamos a cada segmento reto das cadeias um orbital molecular localizado cuja energia é função apenas do comprimento do segmento. A essa energia é somada a energia de polarização do segmento, uma função da distribuição de segmentos na vizinhança.

Neste trabalho, obtivemos expressões analíticas para a distribuição de segmentos e correlação orientacional dos segmentos de uma cadeia ideal rígida em uma rede cúbica. A distribuição de energias de polarização foi obtida numericamente.

Abstract

The conjugated polymers, which have a carbon chain with alternating single and double bonds, are one of the basic materials for organic electronics. In applications polymeric films are used in a high density amorphous state, called polymer melts.

The determination of the relation between the morphology of the polymeric film and its charge transport properties is a key problem that started to be studied only recently.

In this work we use a simple lattice model for the polymer melt, with a limited set of parameters, from which we are able to obtain the electronic density of states (DOS) of the system, and verify how the morphological parameters affect the DOS.

We model a polymeric film by a set of ideal chains with stiffness in a cubic lattice. We associate a localized molecular orbital to each segment whose energy depends only on the segment length. To this energy we add the polarization energy of the segment, which depends on the neighbouring segment distribution.

In this work, we obtained analytical expressions for the segment distribution and orientational correlation length of an ideal chain with stiffness in a cubic lattice. The polarization energies distribution was obtained numerically.

Sumário

Agradecimentos	4
Resumo	5
Abstract	6
Sumário	7
1 Introdução	1
2 Morfologia de Polímeros e Resultados Teóricos	12
2.1 Passeio Aleatório e a Cadeia Ideal [1–3]	12
2.1.1 Propriedades estatísticas do passeio aleatório	12
2.1.2 Raio de giração	14
2.1.3 Correlações de curto alcance	16
2.2 Cadeias não ideais	17
2.3 A idealidade dos <i>Melts</i> [4]	18
2.4 Polímeros em rede com correlação de curto alcance	18
2.4.1 Comprimento de correlação orientacional	20
2.4.2 A quantidade $\langle \vec{R}^2 \rangle$	24
2.4.3 Distribuição de segmentos	24

3	Energia Eletrônica	28
3.1	Energia dos orbitais moleculares [5, 6]	28
3.2	A Energia de Polarização	32
3.2.1	Campo elétrico de uma vareta finita	32
3.2.2	Polarização induzida na vizinhança do segmento carregado	33
4	Resultados Numéricos	36
4.1	Cálculo numérico do número médio de segmentos	36
4.2	Densidade de estados eletrônicos dos <i>polymer melts</i>	38
4.2.1	Distribuição de energias de LUMO	39
4.2.2	Densidade de estados eletrônicos com inclusão da energia de polarização	41
5	Conclusão	50
	Referências Bibliográficas	53

Introdução

Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de uma unidade molecular (mero) [3]. Por exemplo, o polietileno ($CH_3-(CH_2)_N-CH_3$) tem como mero as moléculas de CH_2 , como mostra a Fig. 1.1. O número dessas unidades estruturais que formam o

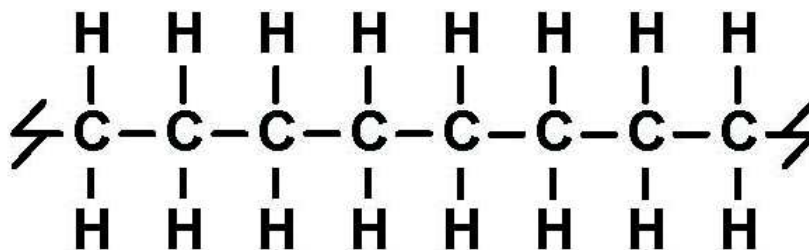


Figura 1.1: Exemplo de polímero. Polietileno tem como mero as moléculas de CH_2

polímero é chamado de grau de polimerização, e tipicamente, uma molécula é chamada de polímero se seu grau de polimerização excede 100 unidades [1].

Entre os polímeros, destacam-se os polímeros conjugados, que são baseados em carbono com alternância de ligações duplas e simples ao longo da cadeia polimérica. A figura 1.2 mostra alguns dos polímeros conjugados mais conhecidos. A marca registrada dos polímeros conjugados é a hibridização sp^2 dos carbonos. Nessa hibridização um orbital s se mistura com dois orbitais p , resultando em ligações σ que dão rigidez estrutural ao polímero, isso deixa um elétron por átomo de carbono no orbital p_z . A sobreposição destes orbitais p_z de átomos de carbono vizinhos permite a delocalização desses elétrons em orbitais π ao longo da cadeia polimérica. A alternância nas ligações duplas e simples (dimerização) confere ao polímero uma estrutura eletrônica comparável à de um semicondutor, ou seja, um orbital HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e um LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia) com uma separação

energética modesta ($\sim 1 - 2\text{eV}$) entre eles [6]. Os polímeros conjugados aliam então as propriedades eletrônicas de um semicondutor com as propriedades mecânicas dos plásticos, sendo por isso materiais muito usados nas aplicações em eletrônica orgânica. Várias destas aplicações opto-eletrônicas dos polímeros conjugados, normalmente na forma de filmes de alta densidade, apareceram nos últimos 20 anos: dispositivos emissores de luz (OLEDs), material ativo de células foto-voltáicas, sensores, etc. Ver revisão em [7].

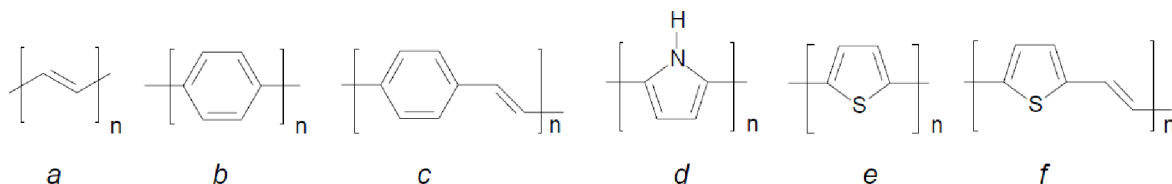


Figura 1.2: Polímeros π -conjugados representativos em sua forma pura: (a) poliacetileno, (b) poli(p-fenileno) (PPP), (c) poli(p-fenileno vinileno) (PPV), (d) polipirrol (PPy), (e) politiofeno (PT) e (f) politienileno vinileno.

Os filmes poliméricos usados em aplicações são normalmente obtidos a partir de solução através de deposição simples (*casting*) ou de deposição com centrifugação (*spin-casting*). Esta técnica consiste em se depositar o polímero em solução em um substrato seguido da evaporação da solução com ou sem centrifugação. A morfologia das cadeias no filme é em geral caracterizada por microscopia de força atômica (AFM)¹, que tem uma resolução típica da ordem de nanômetros², e revela uma sensível dependência nas condições de deposição: o tipo de solvente (bom ou ruim), se a deposição foi ou não seguida de um aquecimento suave (*annealing*) e a velocidade de centrifugação.

Em um bom solvente as cadeias apresentam conformações relativamente mais esticadas como forma de maximizar interações polímero-solvente que, neste caso, são energeticamente favoráveis. Um filme produzido a partir de um bom solvente não apresenta muitos agregados. Em um solvente ruim, as cadeias apresentam conformações mais enoveladas para minimizar interações com o solvente, desfavoráveis energeticamente, e o filme produzido a partir de um solvente ruim apresenta mais agregados [9]. Vale ressaltar que a temperatura na qual ocorre o processo de deposição também define se o solvente é bom ou ruim [10]. O *annealing* permite que as cadeias se reorganizem aumentando a quantidade de interações inter-cadeias [11].

¹Outra forma de caracterização é baseada em espalhamento de nêutrons, no entanto essa técnica é mais utilizada para medir o tamanho das cadeias num filme, conforme será brevemente discutido no próximo capítulo.

²Uma notável exceção é a referência [8], onde são apresentadas medidas com resolução quase atômica, Fig. 1.3.

A figura 1.4 abaixo mostra imagens de AFM de filmes de um mesmo polímero de baixo peso molecular obtidas em diferentes condições de deposição. Nesta figura são mostradas imagens de filme obtido a partir de *spin-cast* usando-se clorofórmio como solvente [(a) e (b)], usando-se xileno como solvente [(c) e (d)], e usando-se clorofórmio como solvente com *annealing* após centrifugação [(e) e (f)] e a partir de *drop-cast* [(g) e (h)]. A variação nas condições de deposição produzem morfologias marcadamente diferentes. Nos últimos três casos na Fig. 1.4, regiões localmente ordenadas são perceptíveis e parecem mais bem conectadas com as regiões vizinhas, enquanto no primeiro caso pequenos agregados de segmentos parecem desconectados e orientados aleatoriamente. Na figura 1.5, evidencia-se que as estruturas visíveis por AFM não são estruturas primárias dos polímeros (as cadeias individuais) e sim estruturas secundárias (aglomerados de cadeias), cuja constituição interna não é revelada pelo AFM ³. Também nesta figura se evidencia a diferença de empacotamento entre de cadeias pequenas e grandes, no primeiro caso formando agregados com fronteiras bem definidas e no segundo uma estrutura mais homogênea visto que as cadeias participam do empacotamento de regiões diferentes.

Estas variáveis de laboratório são determinantes no empacotamento das cadeias poliméricas nos filmes, e além destas condições de deposição, a morfologia também depende do tamanho da cadeia polimérica, da sua rigidez e da interação entre cadeias, podendo originar morfologias compostas por agregados ou morfologias mais isotrópicas, como mostra a Fig. 1.5 extraída da referência [12], onde em (a) temos um filme de cadeias menores que forma uma estrutura de agregados localmente ordenados. Em (b) temos um filme com cadeias maiores que conectam regiões vizinhas assumindo uma forma mais isotrópica.

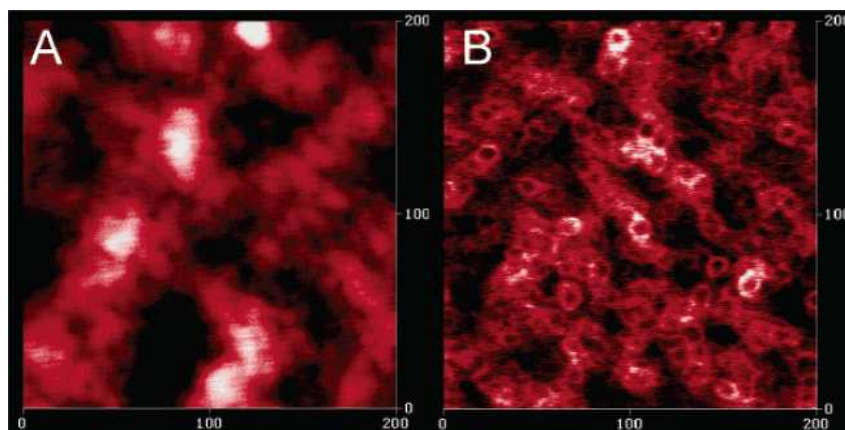


Figura 1.3: Imagens de MDMO-PPV por topografia de superfície (a), e contraste de fase (b). Em (b) é possível observar cadeias poliméricas individuais (figura extraída da referência [8]).

³Não temos conhecimento de nenhuma outra técnica que revele tal constituição interna.

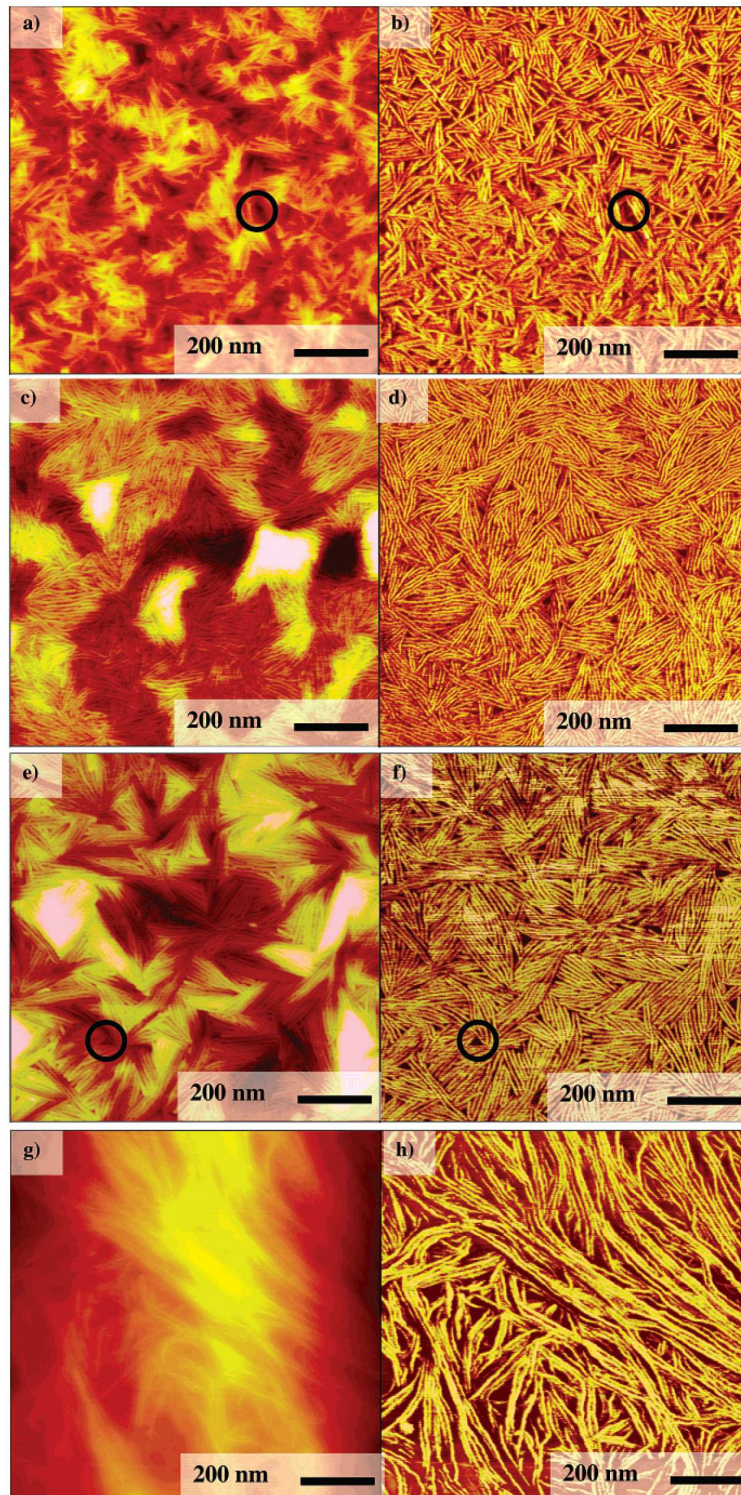


Figura 1.4: Imagens de AFM de filmes de um mesmo polímero de baixo peso molecular obtidas em diferentes condições de deposição (figura extraída da referência [12]).

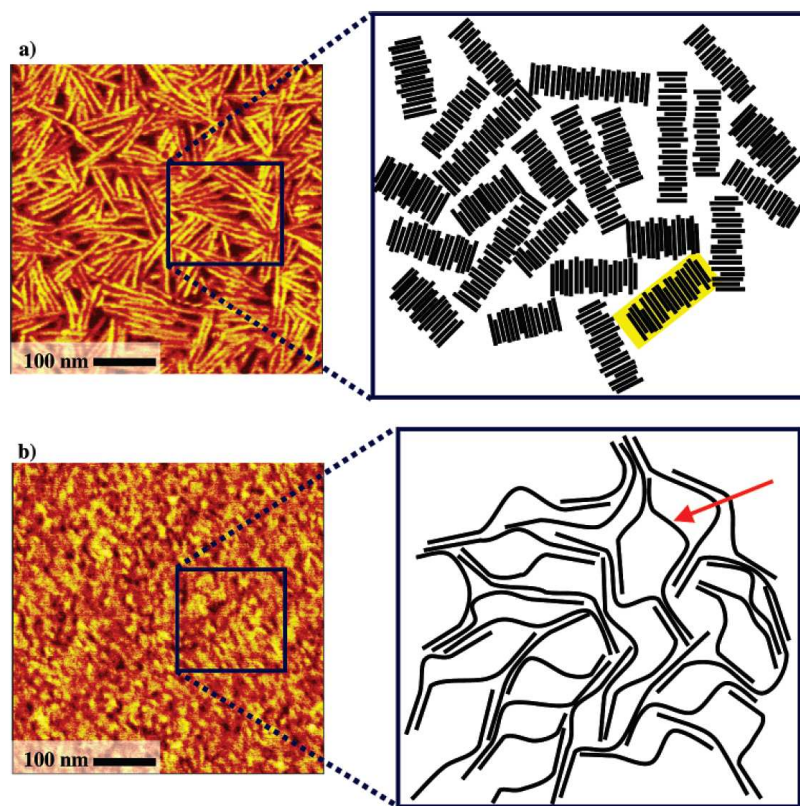


Figura 1.5: As estruturas visíveis por AFM não são estruturas primárias dos polímeros e sim estruturas secundárias (figura extraída da referência [12]).

Os polímeros conjugados podem ser considerados como semicondutores unidimensionais com orbitais moleculares se estendendo ao longo da cadeia polimérica. Entretanto, em um filme, os defeitos estruturais (dobras e torções) da cadeia, limitam a delocalização das funções de onda eletrônicas produzindo estados eletrônicos localizados, Fig. 1.6. Por

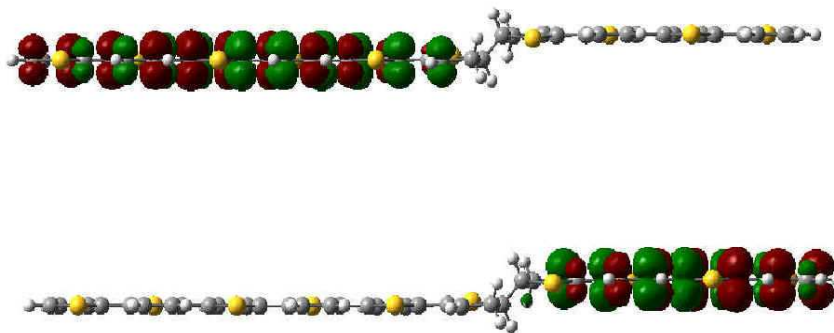


Figura 1.6: Estados localizados produzidos por dobras em uma cadeia polimérica (figura extraída da Ref. [13]).

este argumento, polímeros conjugados podem ser vistos como formados por cadeias particionadas em segmentos (também chamadas de unidades espectroscópicas). Estes estados localizados⁴ são os estados que participam do transporte de carga no polímero, e devido a esta localização, o transporte no filme polimérico amorfo se dá através de *hopping* ativado termicamente. Vale ressaltar que, em sistemas poliméricos, além da desordem posicional, que também está presente em sistemas moleculares desordenados (moléculas conjugadas), há também uma dispersão no tamanho dos estados localizados, que introduz uma dispersão nas energias dos orbitais moleculares relevantes para o transporte (energias do LUMO/HOMO dependem do comprimento de conjugação).

No transporte por *hopping* os portadores de carga realizam transições entre os estados eletrônicos localizados do material. A eficiência deste processo depende da diferença energética entre os estados inicial e final e da sobreposição das funções de onda associadas aos dois estados (ou seja, da distância espacial e da orientação relativa dos orbitais). Como a distribuição espacial dos segmentos e o grau de delocalização dos estados eletrônicos são determinados pela morfologia (já que, por exemplo, segmentos maiores estão associados a estados mais delocalizados e mais baixos em energia), o transporte nestes sistemas desordenados é fortemente dependente da morfologia.

Os modelos teóricos que tentam estabelecer uma relação entre a morfologia do filme polimérico e as propriedades de transporte de carga podem ser divididos em duas categorias: os modelos atomísticos, que usam uma descrição atomística para cadeias poliméricas

⁴Na verdade de todos os orbitais moleculares de uma unidade espectroscópica, apenas o HOMO e o LUMO participam do transporte de carga.

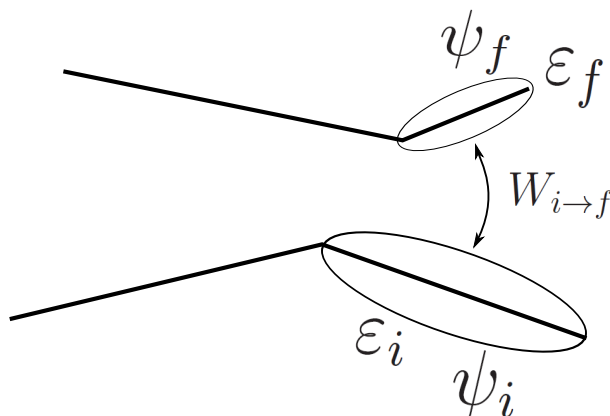


Figura 1.7: Ilustração de dois segmentos poliméricos vizinhos (linhas) e 2 LUMOs (elipses). A taxa de *hopping*, $W_{i \rightarrow f}$, depende da distância espacial e da orientação relativa dos LUMOs ψ_i e ψ_f e das energias ϵ_i e ϵ_f .

específicas [14–17], e os modelos mesoscópicos, que usam uma descrição em larga escala (*coarse-grained*) do polímero [18, 19]. Destacamos também que existem vários trabalhos experimentais sobre o efeito da morfologia nas propriedades fotofísicas de materiais amorfos, ver por exemplo [9].

Os modelos atomísticos, ver Fig. 1.8 extraída da referência [14], sofrem de uma séria limitação de tamanho. Neste tipo de abordagem a morfologia para um filme molecular ou polimérico específico é obtida através de dinâmica molecular, e os estados eletrônicos que participam do transporte e integrais de transferência são obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica. É difícil imaginar que se consiga chegar a descrever estruturas secundárias, da ordem de 100nm, mostradas na figura 1.5, através deste tipo de técnica. Além disso, chamamos a atenção ao fato de que nesta abordagem é muito difícil incluir a energia de polarização dos estados localizados carregados, que são os estados relevantes para o transporte em sistemas amorfos.

Os modelos mesoscópicos ainda estão em fase muito incipiente. Eles se limitam a representar a complexa distribuição espacial e energética dos estados eletrônicos no polímero como uma distribuição gaussiana, seguindo a linha do modelo da desordem gaussiana (GDM) [20, 21] sem nenhuma tentativa de conectar a morfologia polimérica à desordem energética, ou mesmo de modelar a presença de domínios organizados (cristalitos) no filme. Por exemplo, na referência [18], a morfologia do filme polimérico é representada por um conjunto de segmentos rígidos desconexos de tamanhos variáveis, em três morfologias diferentes caracterizadas pela orientação relativa dos segmentos em relação à superfície dos eletrodos. O problema da eficiência dos PLEDs (*polymer light-emitting diodes*) é então investigado através de um modelo de transporte por *hopping*, tipo GDM, em tal sistema.

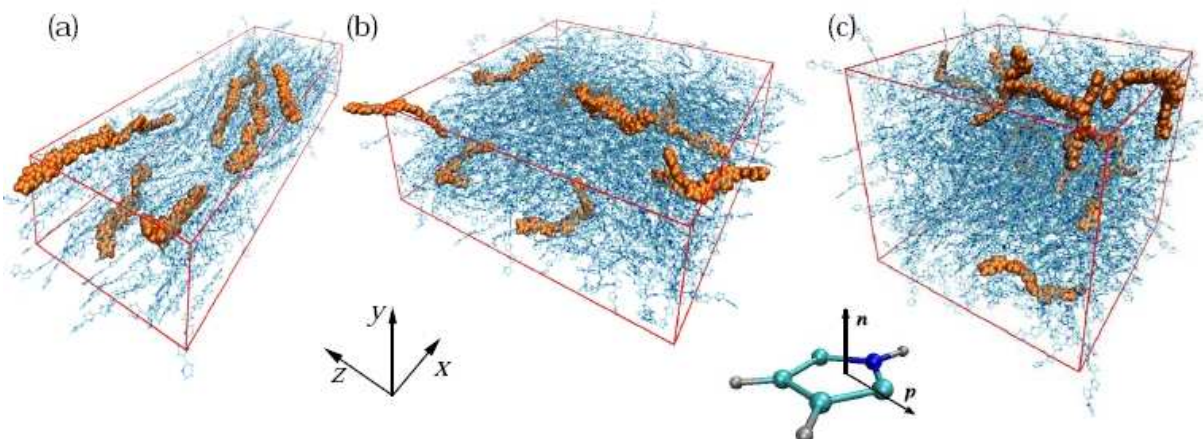


Figura 1.8: Três morfologias típicas para um conjunto de cadeias do polímero conjugado Polipirrol (PPy), obtidas através de dinâmica molecular. Em marrom os LUMOS de algumas cadeias obtidos através de cálculos de estrutura eletrônica, esses orbitais moleculares localizados são os que participam do transporte de carga. O monômero de PPy também está representado (figura extraída da referência [14]).

A energia dos segmentos é obtida de cálculos de estrutura eletrônica, mas a energia de polarização não é considerada.

Chamamos a atenção para o fato de que os estados relevantes para o transporte em sistemas orgânicos desordenados são estados carregados, pois quando um elétron é inserido no sistema (tipicamente oriundo de um eletrodo), o mesmo polariza o ambiente em volta composto por segmentos poliméricos neutros. Certamente o ambiente (amorfo) que vai se polarizar é diferente conforme o sítio. Esta é a origem da distribuição da energia de polarização, que é determinada pela morfologia. A magnitude desta energia de polarização⁵, é da ordem de 1,5 eV. Essa energia, somada à energia do LUMO, é a energia relevante para o transporte por *hopping* (são as energias ε_i e ε_f representadas na figura 1.7). Mais do que o valor em si da energia de polarização, o que é de fato relevante é a variância da distribuição de energias de polarização que é determinada pela morfologia. Num sistema cristalino, por exemplo, a energia de polarização não apresenta dispersão no seu valor. A energia de polarização estabelece uma conexão entre morfologia do filme e a distribuição energética dos estados localizados que participam do transporte. A figura 1.9, extraída da referência [20], ilustra exatamente a dispersão na energia de polarização de um sistema molecular amorfo em comparação com um cristal molecular e com as moléculas no estado gasoso.

Também vale ressaltar que segmentos da cadeia polimérica próximos entre si devem

⁵ $\varepsilon_p \sim \alpha e^2 / L^4$, para sistemas moleculares a distância típica entre as moléculas pode ser estimada como $L \sim 6 \text{ \AA}$ e a polarizabilidade $\alpha \sim 130 \text{ \AA}^3$.

experimentar uma vizinhança muito parecida e portanto ter energias de polarização semelhantes, o que indica que a distribuição nas energias de polarização é correlacionada espacialmente, diminuindo com a distância entre os segmentos. A presença de correlação na distribuição das energias dos estados eletrônicos localizados que participam do transporte vem sendo investigada há algum tempo [22–24]. A investigação desta correlação energética não foi feita neste trabalho e será listada entre os trabalhos futuros.

Em resumo, a energia de polarização é um ingrediente físico central no problema de transporte em sistemas orgânicos desordenados e é responsável por um vínculo entre a morfologia do filme e a desordem energética do sistema. Os modelos atomísticos têm muita dificuldade de incluir esse efeito e os modelos mesoscópicos (não baseados em primeiros princípios) usualmente assumem desordem morfológica e energética completamente desconexas.

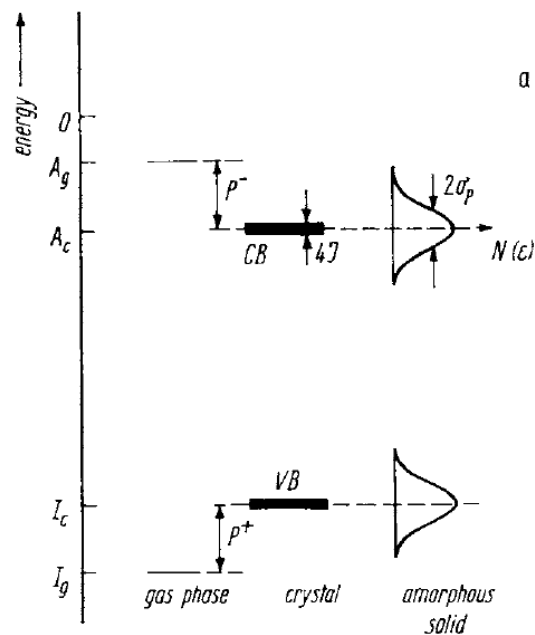


Figura 1.9: Representação qualitativa da DOS para sistemas moleculares em fase gasosa, cristalina e amorfa (figura extraída da referência [20]).

No que tange a resultados experimentais, a DOS de estados carregados não é facilmente medida diretamente. Destacamos as referências [25] e [26] que chegaram mais perto de medir a DOS dos filmes poliméricos. Na primeira, usando um transistor de porta eletroquímica com filme de PPV (poli (p-fenileno vinileno)), foi mostrado que o centro da DOS é Gaussiana e as bordas, para baixas energias, tem estruturas mais complexas incluindo uma dependência exponencial. Na segunda foi usado um método de espectroscopia de impedância para determinação de estados localizados da cauda da DOS para polifluoreno. O resultado para a DOS é mostrado na Fig. 1.10, e também apresenta uma

dependência exponencial. A DOS medida tem um impacto direto no transporte por *hopping* posto que revela a presença de estados que podem atuar como armadilhas de carga caso eles tenham energias muito diferentes da maioria. Alguns dos trabalhos teóricos citados acima conseguiram obter DOS usando modelos atomísticos [15–17], porém não a DOS de estados carregados.

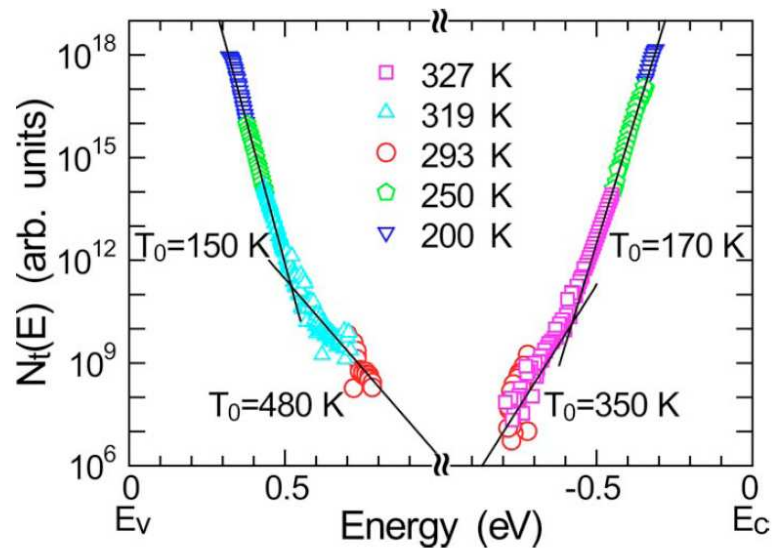


Figura 1.10: Distribuição de estados localizados obtida por espectroscopia de impedância para várias temperaturas, destacando a dependência exponencial (figura extraída da referência [26]).

Em nosso trabalho propomos um modelo efetivo extremamente simples, que é capaz de conectar a distribuição de energias de LUMOs (incluindo energia de polarização), com parâmetros morfológicos do filme polimérico, a saber, a densidade e a rigidez das cadeias poliméricas. Nesta dissertação iremos focar exclusivamente no efeito da rigidez e da densidade das cadeias poliméricas do filme na densidade de estados eletrônicos de forma que o transporte em si não será modelado e será listado entre os trabalhos futuros. Esta é uma extensão natural de outro trabalho do nosso grupo de pesquisa [27] que estudou a distribuição de energias de polarização em sistemas moleculares (não-poliméricos). Buscamos obter uma figura análoga à Fig. 1.9, usando um modelo de rede para o filme polimérico conjugado, com o objetivo de responder às perguntas: (i) como a dispersão de LUMOs se manifesta na DOS?, (ii) como a dispersão de energias de polarização depende da energia dos LUMOs?, (iii) como a DOS depende da densidade polimérica?

Nosso plano de trabalho é primeiro estabelecer um modelo simples de polímeros em rede, com alguns poucos parâmetros morfológicos que determinam a morfologia do filme polimérico, examinar uma conformação representativa para alguns valores dos parâmetros morfológicos (rigidez e densidade), e extrair a DOS do sistema (com energia de polarização

incluída) e compreender melhor a conexão entre morfologia e DOS.

Neste trabalho usaremos “DOS” para o que é de fato uma distribuição da energia de LUMOs carregados. Todas as discussões serão feitas em termos de elétrons em LUMOs, no entanto, as conclusões obtidas podem ser transferidas para o caso de buracos nos HOMOs com uma simples troca de sinal das energias dos orbitais moleculares.

Morfologia de Polímeros e Resultados Teóricos

2.1 Passeio Aleatório e a Cadeia Ideal [1–3]

Os polímeros têm uma enorme liberdade orientacional e a maneira mais simples de capturá-la consiste em mapear o polímero em um passeio aleatório. Um exemplo disso é a cadeia livremente articulada, Fig. 2.1, onde o tamanho dos passos é fixo e a orientação dos passos é totalmente aleatória e não-correlacionada.

O passeio aleatório descreve uma cadeia ideal, pois não contém nenhum tipo de interação intra-cadeia, que sempre está presente em um polímero real. Em particular, o passeio aleatório permite o cruzamento da cadeia com ela mesma.

Neste sentido, a cadeia ideal está para a física de polímeros como o gás ideal está para a física molecular tradicional. Um polímero se comporta como uma cadeia ideal¹: (i) em solução em uma classe especial de solventes chamados θ -solventes [10] (estas condições são específicas para cada polímero) e, (ii) em filmes densos no estado amorfo (*polymer melt*), como será argumentado na seção 2.3.

2.1.1 Propriedades estatísticas do passeio aleatório

Consideremos uma cadeia livremente articulada, composta por uma sequência de N segmentos orientados \vec{r}_i de tamanho l , que podem apontar em qualquer direção e são independentes uns dos outros.

¹A semelhança aqui é estatística, a cadeia ideal se cruza, o polímero em solução ou no *melt* não.

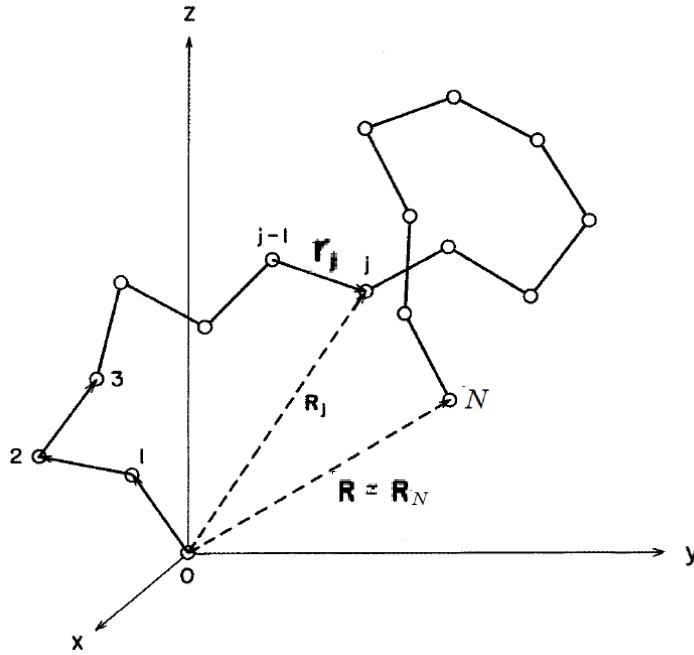


Figura 2.1: Cadeira livremente articulada. O vetor ponta-a-ponta \vec{R} é usado para caracterizar o tamanho médio da cadeia. \vec{r}_j é o vetor do segmento e \vec{R}_j é o vetor dos vértices.

O fato dos vetores \vec{r}_i serem distribuídos isotropicamente leva a $\langle \vec{r}_i \rangle = 0$. O fato dos \vec{r}_i serem descorrelacionados leva a $\langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle = l^2 \delta_{ij}$.

Para caracterizar a conformação da cadeia de N passos, consideremos o vetor ponta-a-ponta \vec{R} , Fig. 2.1, cujo valor médio é nulo:

$$\langle \vec{R} \rangle = \sum_{i=1}^N \langle \vec{r}_i \rangle = 0. \quad (2.1)$$

Segue que a quantidade mais simples que caracteriza o tamanho da cadeia neste caso é $\langle \vec{R}^2 \rangle$:

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \vec{r}_i \cdot \vec{r}_j \rangle, \quad (2.2)$$

$$= Nl^2. \quad (2.3)$$

Associamos o tamanho médio da cadeia à quantidade $\langle \vec{R}^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2}l$, que é muito menor que o tamanho total Nl , medido ao longo do contorno da cadeia. Essa relação é a marca registrada dos passeios aleatórios/cadeias ideais.

Podemos obter explicitamente a função distribuição de probabilidade de \vec{R} . Considere uma cadeia livremente articulada com N passos e com uma ponta fixa na origem de um sistema de referência e que $P(\vec{R}, N)d\vec{R}$ seja a probabilidade de que a outra ponta da cadeia esteja no volume $d\vec{R}$ em torno de \vec{R} após N passos. Podemos escrever

$$P(\vec{R}, N) = \int P(\vec{R} - \vec{r}, N - 1)g(\vec{r})d\vec{r}, \quad (2.4)$$

onde $g(\vec{r})$ é a densidade de probabilidade de um determinado passo ser \vec{r} . No caso da cadeia livremente articulada, com passos de tamanho l ,

$$g(\vec{r}) = \frac{\delta(r - l)}{4\pi l^2}. \quad (2.5)$$

Supondo $R \gg r$ e $N \gg 1$, fazendo uma expansão de $P(\vec{R} - \vec{r}, N - 1)$ até a menor ordem não-nula e usando

$$\int r_\alpha g(\vec{r}) d\vec{r} = 0, \quad \int r_\alpha r_\beta g(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{l^2}{3}\delta_{\alpha,\beta}, \quad (2.6)$$

onde α e β são índices cartesianos, obtemos a seguinte equação diferencial parcial para $P(\vec{R}, N)$:

$$\frac{\partial P}{\partial N} = \frac{l^2}{6}\nabla^2 P. \quad (2.7)$$

A solução correspondente à “condição inicial” $P(\vec{R}, 0) = \delta(\vec{R})$ é

$$P(\vec{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi N l^2}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3\vec{R}^2}{2N l^2}\right], \quad (2.8)$$

ou seja, a função distribuição de probabilidade de \vec{R} é Gaussiana. Esse resultado será usado na próxima seção.

2.1.2 Raio de giração

A quantidade $\langle \vec{R}^2 \rangle$ de polímeros reais podem ser medidos indiretamente através de experimentos de espalhamento de luz. No experimento de espalhamento o polímero é visto como um conjunto de centros espalhadores nas posições \vec{R}_i , ver Fig. 2.1. A densidade de centros espalhadores a uma distância \vec{r} de um dado centro \vec{R}_i é dada por

$$g_i(\vec{r}) = \sum_{m=1}^N \langle \delta(\vec{r} - \vec{R}_m + \vec{R}_i) \rangle, \quad (2.9)$$

de onde definimos a função correlação de pares

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N g_i(\vec{r}), \quad (2.10)$$

que dá a densidade média de pares de segmentos separados por \vec{r} .

A transformada de Fourier de $g(\vec{r})$, $\tilde{g}(\vec{k})$, é diretamente medida em experimentos de espalhamento, sendo \vec{k} o vetor de onda transferido. Para espalhamentos a baixos ângulos, apenas a parte $\vec{k} \sim 0$ de $\tilde{g}(\vec{k})$ é medida. Fazendo uma expansão em série de $\tilde{g}(\vec{k})$, encontro

$$\begin{aligned} \tilde{g}(\vec{k}) &= \int g(\vec{r}) e^{-i\vec{k}\cdot\vec{r}} d\vec{r}, \\ &\approx \int g(\vec{r}) \left[1 - i\vec{k}\cdot\vec{r} - \frac{(\vec{k}\cdot\vec{r})^2}{2} + \dots \right] d\vec{r}, \\ &= \frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \left[1 - \frac{1}{6} \vec{k}^2 \langle (\vec{R}_n - \vec{R}_m)^2 \rangle + \dots \right] \end{aligned} \quad (2.11)$$

$$= N \left(1 - \frac{\vec{k}^2}{3} R_g^2 + \dots \right), \quad (2.12)$$

onde definimos o raio de giração

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N \langle (\vec{R}_n - \vec{R}_m)^2 \rangle \quad (2.13)$$

Em uma cadeia ideal, R_g^2 é diretamente proporcional a $\langle \vec{R}^2 \rangle$, ver por exemplo [28]. No caso específico da cadeia livremente articulada, quando $|n - m|$ é grande, $\vec{R}_n - \vec{R}_m$ tem uma distribuição Gaussiana com variância $|n - m|l^2$, ver (2.8),

$$\langle (\vec{R}_n - \vec{R}_m)^2 \rangle = |n - m|l^2, \quad (2.14)$$

portanto, usando (2.13),

$$R_g^2 = \frac{1}{2N^2} \sum_{n=1}^N \sum_{m=1}^N |n - m|l^2. \quad (2.15)$$

Para N grande, podemos trocar as somas por integrais,

$$\vec{R}_g^2 = \frac{1}{2N^2} \int_0^N dn \int_0^N dm |n - m|l^2 = \frac{1}{6} Nl^2. \quad (2.16)$$

Comparando com a eq. (2.3), obtemos que a razão $R_g^2/\langle \vec{R}^2 \rangle$ é constante e igual a $1/6$ para cadeia livremente articulada.

2.1.3 Correlações de curto alcance

Interações que ocorrem apenas entre segmentos próximos ao longo do polímero podem ser introduzidas em modelos de passeio aleatório na forma de correlações de curto alcance entre os passos da cadeia. Estas correlações conseguem descrever tanto a interação de volume excluído (interação repulsiva que impede o cruzamento da cadeia com ela própria) de curto alcance, quanto a rigidez da cadeia, mas não a interação de volume excluído de longo alcance, que ocorre entre segmentos espacialmente próximos, mas em porções distantes da cadeia, como mostra a figura 2.2.

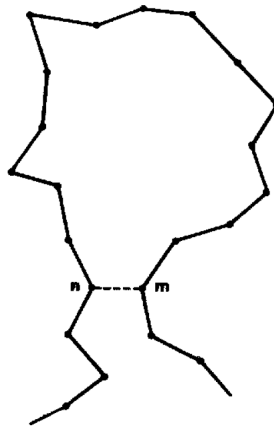


Figura 2.2: Exemplo de interação de longo alcance. Os segmentos m e n estão espacialmente próximos, no entanto são porções distantes da cadeia.

Modelos com correlação de curto alcance são equivalentes ao passeio aleatório, ou seja, possuem a propriedade de que o tamanho médio da cadeia, $\langle \vec{R}^2 \rangle^{1/2}$, é proporcional a $N^{1/2}$.

No caso específico da cadeia livremente articulada, podemos introduzir uma correlação de curto alcance na orientação dos segmentos, supondo, por exemplo, $\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle = l^2 e^{-|n-m|/\xi}$. Levando isso em (2.3), encontramos

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = Nl^2 + 2l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N e^{-|i-j|/\xi}, \quad (2.17)$$

$$= Nl^2 \left[\frac{e^{1/\xi} + 1}{e^{1/\xi} - 1} \right], \quad (2.18)$$

onde supusemos $\xi \ll N$. Esse resultado será usado no nosso modelo na seção 2.4.2.

2.2 Cadeias não ideais

A correlação de curto alcance não é capaz de evitar que a cadeia se cruze consigo própria. Um modelo que realmente evita os cruzamentos é conhecido como passeio aleatório auto-excludente (SAW em inglês). Em termos de correlações, este modelo é conhecido como um passeio aleatório de memória infinita, ou seja, um passeio aleatório no qual é proibido retornar a posições visitadas anteriormente. Claramente, o tamanho médio de uma cadeia SAW é maior que o de uma cadeia ideal, ou seja, a auto-exclusão leva à expansão da cadeia.

A dependência assintótica da distância ponta-a-ponta com N é da forma

$$R \sim N^\nu, \quad N \rightarrow \infty, \quad (2.19)$$

e como vimos, para o caso de cadeias com correlações de curto alcance $\nu = 1/2$.

A partir de um modelo de polímero em rede na presença de solvente Flory [29] obteve o resultado aproximado

$$\nu = \begin{cases} 3/(2+d), & 1 \leq d \leq 4, \\ 1/2, & d \geq 4, \end{cases} \quad (2.20)$$

onde d é a dimensionalidade do sistema. O caso unidimensional $d = 1$ é equivalente a uma cadeia ao longo de uma linha, e $d = 2$ ao de uma cadeia adsorvida em uma interface. Os casos $d = 4, 5, \dots$ são de interesse puramente teórico, não correspondendo a sistemas físicos reais.

Estes valores obtidos por Flory são muito próximos aos melhores resultados obtidos via teoria de renormalização de grupo para $d = 3$, e de fato, são exatos para $d = 1, 2$ e para $d \geq 4$.

A partir de (2.20), para $d = 3$,

$$\langle \vec{R}^2 \rangle \sim N^{6/5}, \quad (2.21)$$

muito próximo dos resultado exato obtidos numericamente, $\langle \vec{R}^2 \rangle \sim N^{1.176}$ e experimentalmente.

O polímero se comporta próximo de um SAW em solução diluída em um bom solvente (quando as interações intra-cadeia são mais importantes que as interações inter-cadeias). As medidas experimentais do tamanho médio de cadeias reais são obtidas, em geral,

através de medidas por espalhamento de luz e medidas de raio hidrodinâmico de polímeros. No caso de bons solventes, experimentos de espalhamento de luz fornecem $R_g \sim N^{0.60}$ e medidas de raio hidrodinâmico fornecem $R \sim N^{0.55-0.57}$. As discrepâncias neste último caso são devidas às correções envolventes experimentos dinâmicos.

Neste trabalho, nosso interesse é em filmes poliméricos densos (*polymer melts*), sem a presença de solventes.

2.3 A idealidade dos *Melts* [4]

Um resultado central da física de polímeros, também antecipado por Flory [28], é que as cadeias poliméricas em um filme denso se comportam como ideais, no sentido de que a distância ponta-a-ponta das cadeias individuais obedecem $\langle \vec{R}^2 \rangle \sim N$. Esse resultado foi confirmado experimentalmente através de medidas de espalhamento de nêutrons [30–32].

O argumento de Flory segue da idéia de que, num filme polimérico denso, a interação de repulsão monômero-monômero está bastante presente. Não há ganho energético para a cadeia ao se esticar porque há monômeros em todo lugar, portanto uma cadeia não consegue evitar as interações monômero-monômero se esticando. Ao se esticar, o número de interações entre seus próprios monômeros diminui, mas o número de interações com monômeros de outras cadeias aumenta. A conformação da cadeia é dominada mais por fatores entrópicos que por fatores energéticos, exatamente como na cadeia ideal.

A medida experimental de R_g em um *melt* é feita trocando-se os átomos de hidrogênio de algumas cadeias por átomos de deutério, de forma que a seção de choque de espalhamento de nêutrons das cadeias marcadas é muito maior que a das demais cadeias, ver Fig. 2.3. Estes experimentos revelam que as cadeias em um filme denso tem $R_g \sim N^{1/2}$, exatamente como cadeias ideais.

2.4 Polímeros em rede com correlação de curto alcance

Neste trabalho, modelamos o *polymer melt* como um conjunto de cadeias ideais em uma rede cúbica de parâmetro de rede l . O modelo de polímeros em rede foi introduzido por Orr [33], ver também [28, 34, 35]. Nesse modelo, ver Fig. 2.4, o polímero é descrito por uma sequência contínua de arestas de uma rede cúbica.

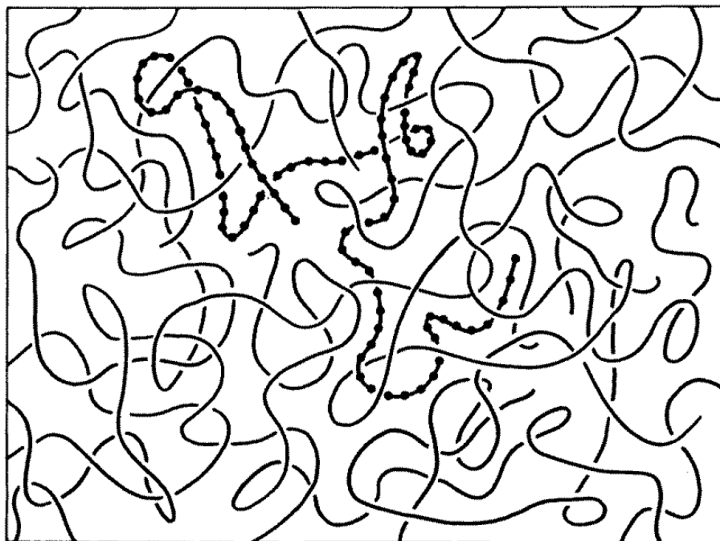


Figura 2.3: Esquema de visualização de uma cadeia num *melt*, marcada quimicamente. Figura extraída da referência [4].

Conseguimos obter as seguintes expressões analíticas para uma cadeia ideal com correlação de curto alcance em uma rede cúbica: (i) o comprimento de correlação orientacional, (ii) o vetor ponta-a-ponta \vec{R} e (iii) a distribuição de segmentos. O resultado (iii) será central na determinação da DOS eletrônica (ver adiante). Os resultados (i) e (ii) serão apresentados a seguir por serem, assim como o resultado (iii), possivelmente inéditos.

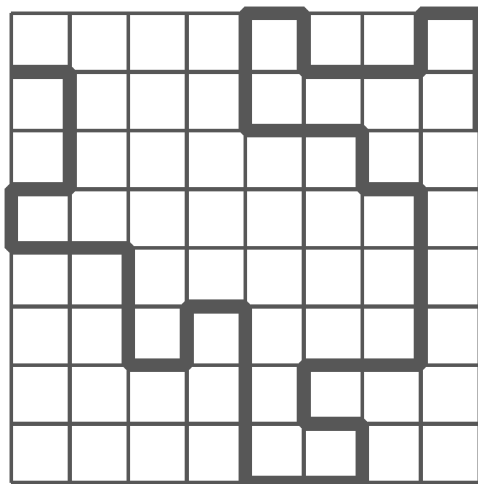


Figura 2.4: Uma cadeia polimérica bidimensional num modelo de rede quadrada. As porções retas são os segmentos.

No nosso modelo, introduzimos dois tipos de correlação de curto alcance. No primeiro caso, fixamos a distribuição de probabilidade de um passo como função da orientação do passo precedente, Fig. 2.5. A probabilidade de um passo ser na mesma direção do

precedente é p e a das cinco outras possibilidades² é $(1-p)/5$. O caso descorrelacionado corresponde a $p = 1/6$. Como se trata de uma probabilidade, p pode no máximo assumir o valor 1. Essa correlação pretende modelar a rigidez da cadeia polimérica. No segundo caso, a probabilidade de passo reverso é simplesmente tomada como sendo nula. Essa correlação pretende evitar o cruzamento da cadeia consigo própria a curtas distâncias. Os dois casos são independentes e podem ser levados em conta em conjunto.

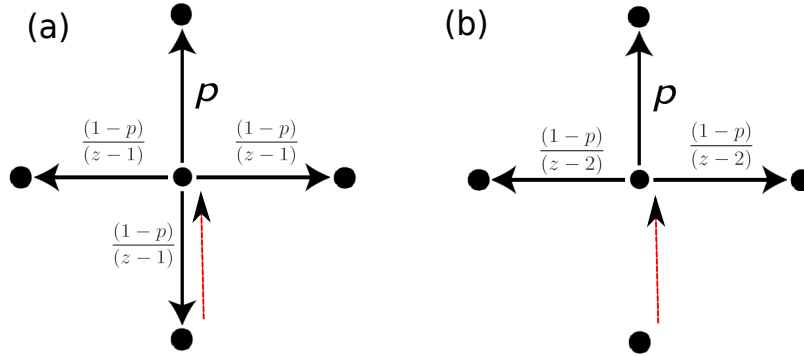


Figura 2.5: Consideramos cada círculo como um vértice da rede na Fig. 2.4, dado um passo (seta tracejada), a probabilidade de que o próximo passo seja na mesma direção do precedente é p , assim o valor deste parâmetro controla a rigidez na cadeia. Em (a) um passo em qualquer outra direção é igualmente provável e dado por $(1-p)/(z-1)$, onde z é o número de coordenação da rede. O caso sem rigidez (isotrópico) na rede cúbica ($z = 6$) corresponde a $p = 1/6$. Em (b) é mostrado o caso com IPR. Um passo em qualquer outra direção é igualmente provável e dado por $(1-p)/(z-2)$ e o caso sem rigidez (isotrópico) na rede cúbica corresponde a $p = 1/5$.

2.4.1 Comprimento de correlação orientacional

Vamos calcular explicitamente as expressões para o comprimento de correlação direcional, ξ , para os casos com rigidez, e com rigidez e impedimento de passo reverso (IPR), relacionados ao valor médio $\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle$.

Os produtos internos $\vec{r}_n \cdot \vec{r}_m$ só podem assumir os valores l^2 , 0 e $-l^2$ na rede cúbica. Introduzimos o vetor $\vec{P}_n = (P_n^+, P_n^0, P_n^-)^T$ das probabilidades, onde P_n^+ é a probabilidade de um segmento n passos à frente de um dado segmento apontar na mesma direção deste, P_n^0 é a probabilidade destes segmentos serem ortogonais e P_n^- a probabilidade destes segmentos apontarem em direções opostas, ver Fig. 2.6. Claramente devemos ter $P_n^+ + P_n^0 + P_n^- = 1$. Por exemplo, no caso onde temos apenas a rigidez, $\vec{P}_1 = (p, 4(1-p)/5, (1-p)/5)^T$, e quando temos tanto rigidez quanto IPR, $\vec{P}_1 = (p, 1-p, 0)^T$.

A expressão do valor médio $\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle$ em termos do vetor das probabilidades é $l^2(P_{|m-n|}^+ -$

²Como consideramos uma rede cúbica, o número de coordenação é $z = 6$.

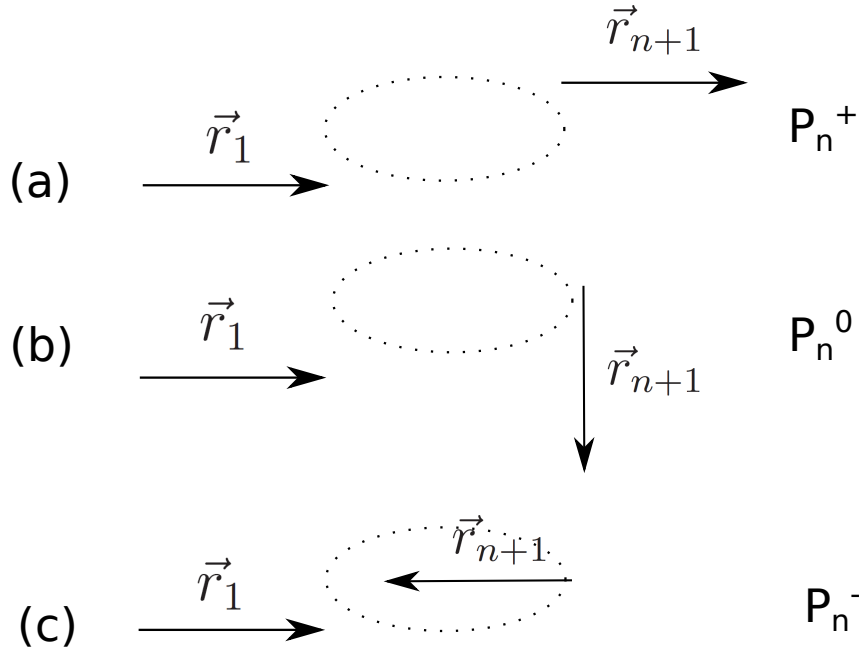


Figura 2.6: (a) P_n^+ é a probabilidade de que, após n passos, o segmento \vec{r}_{n+1} aponte na mesma direção de \vec{r}_1 , (b) P_n^0 é a probabilidade de que, após n , passos o segmento \vec{r}_{n+1} seja ortogonal à direção de \vec{r}_1 e (c) P_n^- é a probabilidade de que, após n passos, o segmento \vec{r}_{n+1} aponte na direção oposta à direção de \vec{r}_1 . A região pontilhada representa os $n - 1$ passos intermediários da cadeia.

$P_{|m-n|}^-$). Podemos estabelecer uma relação entre os vetores \vec{P}_{n+1} e \vec{P}_n para os dois tipos de correlação de curto alcance considerados.

No caso onde incluímos apenas a rigidez:

$$\begin{aligned}
 P_{n+1}^+ &= pP_n^+ + \frac{(1-p)}{5}P_n^0 + \frac{(1-p)}{5}P_n^-, \\
 P_{n+1}^0 &= \frac{4(1-p)}{5}P_n^+ + \left(p + \frac{3(1-p)}{5}\right)P_n^0 + \frac{4(1-p)}{5}P_n^-, \\
 P_{n+1}^- &= \frac{(1-p)}{5}P_n^+ + \frac{(1-p)}{5}P_n^0 + pP_n^-.
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

No caso onde incluímos tanto rigidez quanto IPR

$$\begin{aligned}
 P_{n+1}^+ &= pP_n^+ + \frac{(1-p)}{4}P_n^0, \\
 P_{n+1}^0 &= (1-p)P_n^+ + \frac{(1+p)}{2}P_n^0 + (1-p)P_n^-, \\
 P_{n+1}^- &= \frac{(1-p)}{4}P_n^0 + pP_n^-.
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

Em ambos os casos, podemos exprimir \vec{P}_{n+1} em termos de \vec{P}_1

$$\vec{P}_{n+1} = \mathbf{M}^n \cdot \vec{P}_1, \quad (2.24)$$

onde a matriz estocástica \mathbf{M} pode ser lida das equações acima. A soma dos elementos de cada coluna na matriz \mathbf{M} é igual a 1, o que garante a normalização dos vetores \vec{P}_n .

A matriz \mathbf{M} não é simétrica e portanto tem autovetores diferentes à direita e à esquerda:

$$\mathbf{M} \cdot \vec{c}_\lambda = \lambda \vec{c}_\lambda, \quad (2.25)$$

$$\vec{d}_\lambda \cdot \mathbf{M} = \lambda \vec{d}_\lambda. \quad (2.26)$$

Impondo a normalização

$$\vec{d}_\lambda \cdot \vec{c}_{\lambda'} = \delta_{\lambda\lambda'}, \quad (2.27)$$

a expressão espectral da equação (2.24) fica

$$\vec{P}_{n+1} = \sum_{\lambda} \lambda^n \vec{c}_\lambda (\vec{d}_\lambda \cdot \vec{P}_1), \quad (2.28)$$

e o valor médio procurado é então

$$\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle = l^2 \sum_{\lambda} \lambda^{|n-m|-1} (c_\lambda^+ - c_\lambda^-) (\vec{d}_\lambda \cdot \vec{P}_1), \quad (2.29)$$

onde usamos $\vec{P}_{|n-m|} = \mathbf{M}^{|n-m|-1} \cdot \vec{P}_1$.

Os autovalores/autovetores de \mathbf{M} para o caso onde incluímos apenas rigidez são

$$\begin{aligned} \lambda_1 &= 1, & \vec{c}_1 &= \begin{pmatrix} 1/6 \\ 2/3 \\ 1/6 \end{pmatrix}, & \vec{d}_1 &= (1, 1, 1), \\ \lambda_2 &= (6p - 1)/5, & \vec{c}_2 &= \begin{pmatrix} 1/6 \\ 0 \\ -1/6 \end{pmatrix}, & \vec{d}_2 &= (1, 1, -5), \\ \lambda_3 &= (6p - 1)/5, & \vec{c}_3 &= \begin{pmatrix} 2/3 \\ -2/3 \\ 0 \end{pmatrix}, & \vec{d}_3 &= (1, -1/2, 1). \end{aligned} \quad (2.30)$$

Os autovalores/autovetores de M para o caso onde incluímos tanto rigidez quanto IPR são

$$\begin{aligned} \lambda_1 = 1, & \quad \vec{c}_1 = \begin{pmatrix} 1/6 \\ 2/3 \\ 1/6 \end{pmatrix}, & \quad \vec{d}_1 = (1, 1, 1), \\ \lambda_2 = p, & \quad \vec{c}_2 = \begin{pmatrix} 1/2 \\ 0 \\ -1/2 \end{pmatrix}, & \quad \vec{d}_2 = (1, 0, -1), \\ \lambda_3 = (3p - 1)/2, & \quad \vec{c}_3 = \begin{pmatrix} 1/6 \\ -1/3 \\ 1/6 \end{pmatrix}, & \quad \vec{d}_3 = (2, -1, 2). \end{aligned} \quad (2.31)$$

Em ambos os casos, o autovalor $\lambda = 1$ não contribui para o valor médio na equação (2.29), pois $c_\lambda^+ = c_\lambda^-$ para $\lambda = 1$. Substituindo os resultados (2.30) e (2.31) na equação (2.29) obtemos

$$\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle = l^2 \left(\frac{6p - 1}{5} \right)^{|n-m|}, \quad (2.32)$$

para o caso onde incluímos apenas rigidez, e

$$\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle = l^2 p^{|n-m|}, \quad (2.33)$$

para o caso onde além da rigidez incluímos IPR. As correlações aqui consideradas têm portanto um decaimento exponencial. Definimos o comprimento de correlação orientacional, ξ , por meio de

$$\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle = l^2 \exp(-|n - m|/\xi). \quad (2.34)$$

No caso onde incluímos apenas a rigidez,

$$\xi = -\frac{1}{\ln \left| \frac{6p-1}{5} \right|}, \quad (2.35)$$

o caso isotrópico ($p = 1/6$) produz $\xi = 0$ e ausência de correlação. No caso onde incluímos tanto rigidez quanto IPR,

$$\xi = -\frac{1}{\ln(p)}. \quad (2.36)$$

Note que no caso onde incluímos apenas rigidez, (2.32), o valor médio $\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle$ alterna entre positivo e negativo caso $0 \leq p < 1/6$. Nesse caso definimos ξ por meio de $|\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle| = l^2 \exp(-|n - m|/\xi)$ o que acaba produzindo (2.35), válida para $0 < p < 1$. O caso com

IPR, (2.33), não apresenta esse problema.

Este comprimento de correlação orientacional ξ é um parâmetro que usaremos para caracterizar a morfologia do *melt*, pois pode ser relacionado com medidas experimentais. Por exemplo, é bem conhecido o fato de que os polímeros conjugados são muito rígidos, e esta rigidez é expressa numa grandeza chamada comprimento de persistência. Identificando-se o comprimento de persistência com o comprimento de correlação orientacional³, é possível ajustar o parâmetro de rigidez p para produzir o valor de ξ desejado. Na referência [36], o comprimento de persistência é estimado como contendo 50 dímeros (dois átomos de carbono ligados por uma ligação dupla). Levando essa informação na expressão de ξ , (2.35), e supondo, como faremos no próximo capítulo, que cada segmento de tamanho l corresponde a um dímero, obtemos $p \sim 0,9$.

2.4.2 A quantidade $\langle \vec{R}^2 \rangle$

Como a correlação orientacional decai exponencialmente, podemos usar diretamente o resultado (2.18) em conjunto com (2.32) e (2.33) para obter $\langle \vec{R}^2 \rangle$.

Incluindo apenas a rigidez, e supondo $1/6 \leq p \leq 1$ para garantir $\langle \vec{r}_n \cdot \vec{r}_m \rangle > 0$, como foi suposto para obter (2.18), temos

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = N \left(\frac{4 + 6p}{6 - 6p} \right) l^2. \quad (2.37)$$

No caso isotrópico ($p = 1/6$), $\langle \vec{R}^2 \rangle = Nl^2$.

Incluindo tanto rigidez quanto o impedimento do passo reverso, obtemos

$$\langle \vec{R}^2 \rangle = N \left(\frac{1 + p}{1 - p} \right) l^2. \quad (2.38)$$

2.4.3 Distribuição de segmentos

Dada uma cadeia de tamanho N , definimos um q -segmento como uma porção retilínea desta cadeia de tamanho q e denotamos por n_q o número de q -segmentos na cadeia. Por exemplo, na conformação específica da Fig. 2.4, $n_1 = 15$, $n_2 = 9$ e $n_3 = 2$. O valor médio do número de q -segmentos em uma cadeia de tamanho N , consideradas todas as suas

³De fato na literatura parece não haver uma unanimidade sobre a definição de comprimento de persistência, e mesmo que este seja diferente de ξ , tanto um quanto outro se referem a um comprimento típico de correlação orientacional da cadeia.

possíveis conformações, com as suas respectivas probabilidades, é dada por

$$\langle n_q \rangle = \sum_{\mu} n_q^{\mu} p_{\mu}, \quad (2.39)$$

onde o índice μ indica uma conformação da cadeia, p_{μ} a probabilidade dessa conformação e n_q^{μ} é o número de q -segmentos na conformação μ .

Podemos reescrever esta expressão em termos do número T de dobras da cadeia (na Fig. 2.4 $T = 25$). As expressões que seguem são válidas para qualquer rede regular de número de coordenação z e em qualquer dimensão (o caso da rede cúbica tem $z = 6$ e o caso da rede quadrada tem $z = 4$).

Ao incluirmos apenas a rigidez, temos

$$\langle n_q \rangle = \sum_{T=0}^{N-1} (z-1)^T z \left\{ \left[\frac{(1-p)}{(z-1)} \right]^T p^{N-1-T} z^{-1} \right\} n_q^{(T)}, \quad (2.40)$$

onde $(z-1)^T z$ é o número de orientações possíveis de uma cadeia de N passos com T dobras⁴. O termo entre chaves é a probabilidade de cada uma das conformações com T dobras⁵, e $n_q^{(T)}$ é o número total de q -segmentos no conjunto de $C_{N-1}^T = \frac{(N-1)!}{T!(N-1-T)!}$ possíveis posicionamentos das T dobras na cadeia de N passos.

No caso onde incluímos rigidez e o impedimento do passo reverso (IPR), a única mudança é a troca do fator $(z-1)$ por $(z-2)$, que é o número de alternativas de direção seguida a uma dobra. Como o fator $(z-1)$ é cancelado na equação (2.40), segue que o IPR não altera a expressão do valor médio dos q -segmentos. Esse resultado contra-intuitivo pode ser entendido reconhecendo que os q -segmentos são definidos pela distribuição de dobras na cadeia e não pela direção do passo seguinte à dobra, mas veja o comentário ao final desta seção.

O método de cálculo só funciona porque conseguimos calcular $n_q^{(T)}$ e porque a probabilidade das conformações só depende do número de dobras T e não de onde elas se localizam na cadeia.

A expressão para $n_q^{(T)}$, obtida listando todas as possibilidades de tamanhos dos seg-

⁴O primeiro segmento tem z possibilidades e os demais segmentos tem $(z-1)$ possibilidades cada um.

⁵ z^{-1} é a probabilidade do primeiro passo (que pode acontecer em qualquer uma das z direções), $\left[\frac{(1-p)}{(z-1)} \right]^T$ é a probabilidade associada às T dobras e p^{N-1-T} é a probabilidade associada aos passos que mantem a direção do passo precedente.

mentos entre cada par de dobras, é

$$n_q^{(T)} = (T + 1)C_{N-1-q}^{T-1}, \quad (q = 1, \dots, N - T). \quad (2.41)$$

Uma cadeia de N passos com T dobras só pode ter segmentos de tamanhos $q = 1, \dots, N - T$, e o caso $q = N - T$ corresponde à situação onde as T dobras ocorrem consecutivamente no início ou no fim da cadeia. Essa expressão não vale para $T = 0$ (cadeia totalmente esticada), em cujo caso temos $n_q^{(0)} = \delta_{q,N}$.

Uma ilustração de como a expressão (2.41) foi obtida, no caso particular de $N = 4$ é mostrada na Fig. 2.7


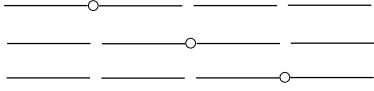
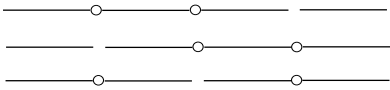
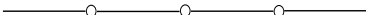
$N = 4 \quad T = 0$  $n_1^{(0)} = 0$ $n_2^{(0)} = 0$ $n_3^{(0)} = 0$ $n_4^{(0)} = 1$	$N = 4 \quad T = 1$  $n_1^{(1)} = 2$ $n_2^{(1)} = 2$ $n_3^{(1)} = 2$ $n_4^{(1)} = 0$
$N = 4 \quad T = 2$  $n_1^{(2)} = 6$ $n_2^{(2)} = 3$ $n_3^{(2)} = 0$ $n_4^{(2)} = 0$	$N = 4 \quad T = 3$  $n_1^{(3)} = 4$ $n_2^{(3)} = 0$ $n_3^{(3)} = 0$ $n_4^{(3)} = 0$

Figura 2.7: Cálculo de $n_q^{(T)}$ para o caso $N = 4$. Os círculos entre os segmentos representam as posições das dobras em cada caso especificado. Para N e T fixos, $n_q^{(T)}$ é o número total de q -segmentos presentes nas C_{N-1}^T maneiras de se colocar T dobras em uma cadeia de N segmentos.

Levando a expressão (2.41) em (2.40), obtém-se

$$\langle n_q \rangle = \sum_{T=1}^{N-q} (1-p)^T p^{N-1-T} (T+1) C_{N-1-q}^{T-1}, \quad (2.42)$$

onde a soma é feita até $N - q$, pois esse é o maior valor de T que consegue produzir um segmento de tamanho q na cadeia de N passos. O termo $T = 0$ foi excluído da soma, visto que estamos considerando $q \neq N$.

Usando $C_{N-1-q}^{T-1} = \frac{T}{N-q} C_{N-q}^T$, podemos reescrever (2.42) como

$$\langle n_q \rangle = \frac{p^{q-1}}{N-q} \sum_{T=0}^{N-q} (1-p)^T p^{N-q-T} T(T+1) C_{N-q}^T. \quad (2.43)$$

Usando a identidade binomial

$$\alpha \frac{\partial^2}{\partial \alpha^2} [\alpha(\alpha + \beta)^{N-q}] = \sum_{T=0}^{N-q} C_{N-q}^T T(T+1) \alpha^T \beta^{N-q-T}, \quad (2.44)$$

e identificando $\alpha = 1 - p$ e $\beta = p$, obtemos

$$\langle n_q \rangle = \frac{(1-p)}{p^{1-q}} [2 + (1-p)(N-q-1)]. \quad (2.45)$$

Essa expressão vale para $q \neq N$. O caso $q = N$ produz $\langle n_N \rangle = p^{N-1}$, resultado que pode ser obtido diretamente da (2.40)

Esta expressão vale tanto no caso onde incluímos apenas a rigidez quanto no caso com rigidez e impedimento de passo reverso. Não se deve no entanto concluir que a inclusão ou não de IPR não afeta o valor médio $\langle n_q \rangle$. Por exemplo, o caso isotrópico sem IPR usa $p = 1/6$ e o caso isotrópico com IPR usa $p = 1/5$, o que leva a distribuições $\langle n_q \rangle$ diferentes, com maior presença de segmentos maiores no último caso.

$\langle n_q \rangle$ é monotonamente decrescente com o aumento de q , o que leva à predominância dos segmentos menores em relação aos maiores.

Este resultado é inédito para o modelo de polímeros em rede e constitui um dos principais resultados desta dissertação. Além disso será central na obtenção da densidade de estados eletrônica, pois iremos associar cada segmento de tamanho q na cadeia a um orbital molecular localizado, ver a próxima seção.

Energia Eletrônica

3.1 Energia dos orbitais moleculares [5, 6]

Com a finalidade de introduzir estados eletrônicos no polímero em rede, associamos a cada q -segmento uma “molécula” linear dimerizada de $2q$ átomos. Consideramos que os orbitais moleculares são formados pela combinação linear de um único orbital atômico em cada átomo (na tentativa de representar os orbitais p_z dos carbonos no polímero conjugado). Usamos um modelo *tight-binding* simples com um único orbital por sítio, Fig. 3.1, para obter os orbitais moleculares associados a cada q -segmento. Vamos supor que uma dobra na cadeia quebra completamente a conjugação, de modo que os orbitais moleculares de cada lado da dobra são totalmente independentes.

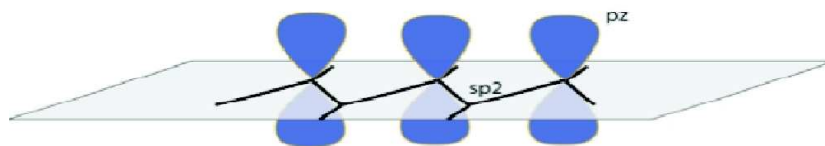


Figura 3.1: Os orbitais moleculares são formados pela combinação dos orbitais p_z dos átomos de carbono da cadeia. Na figura apenas alguns orbitais estão representados.

A dimerização foi incluída definindo-se duas integrais de transferência diferentes, na tentativa de representar as ligações duplas e simples alternadas dos polímeros conjugados,

$$t_d = t(1 + \delta) \quad e \quad t_s = t(1 - \delta). \quad (3.1)$$

Cada segmento elementar de comprimento l da cadeia na rede cúbica contém dois átomos ligados pela integral t_d e dois segmentos elementares consecutivos estão ligados

pela integral t_s , ver Fig. 3.2¹. A integral de transferência é proporcional à sobreposição dos orbitais atômicos vizinhos e $|t_d| > |t_s|$. Um valor típico [6], no caso de polímero conjugados, é $t \sim 3,2\text{eV}$ e $\delta \sim 0,14$. Fixamos o zero de energia como sendo o termo diagonal da Hamiltoniana que corresponde ao negativo do potencial de ionização do átomo isolado.

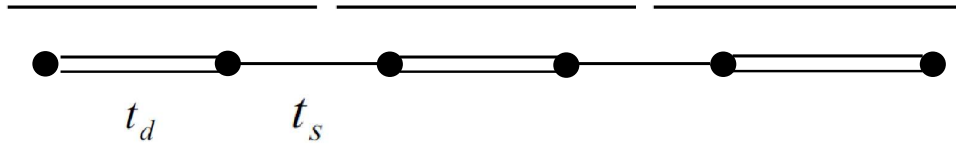


Figura 3.2: Cada segmento representa dois átomos ligados por uma ligação dupla (dímero) e cada segmento é conectado a outro por uma ligação simples.

O problema eletrônico associado a um q -segmento da cadeia se reduz a resolver o espectro de uma cadeia linear dimerizada com $2q$ átomos. A célula elementar para um cadeia dimerizada é mostrada na Fig. 3.3. Temos dois átomos por célula e duas diferentes integrais de transferência representando as ligações duplas e simples.

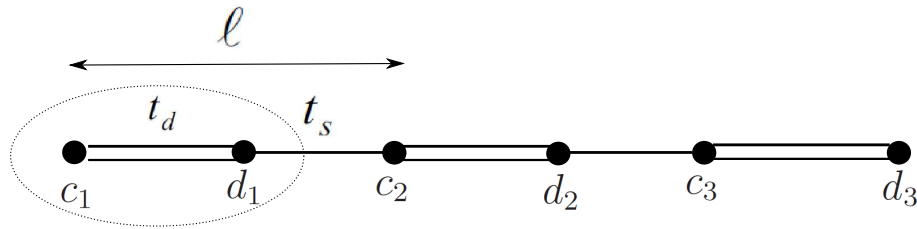


Figura 3.3: Caso $q = 3$ mostrando a célula elementar (região circulada) de tamanho l . O coeficiente associado ao átomo da esquerda na célula é rotulado por c_n e o associado ao átomo da direita d_n , $n = 1, \dots, q$.

O Hamiltoniano *tight-binding* que usaremos para um q -segmento escreve-se, em termos dos orbitais atômicos, como

$$\hat{H} = \sum_{n=1}^q t_d [|C, n\rangle \langle D, n| + |D, n\rangle \langle C, n|] + t_s [|C, n\rangle \langle D, n-1| + |D, n-1\rangle \langle C, n|], \quad (3.2)$$

onde $|C, n\rangle$ é o orbital atômico do átomo da esquerda na célula n e similarmente para $|D, n\rangle$. Procuramos autoestados desse Hamiltoniano na forma

$$|E\rangle = \sum_{n=1}^q c_n |C, n\rangle + d_n |D, n\rangle. \quad (3.3)$$

¹Dessa forma todas as dobras na cadeia ocorrem nas ligações t_s , isso é uma tentativa de modelar a maior facilidade de torção nas ligações simples dos polímeros conjugados.

Ignorando a sobreposição dos orbitais atômicos e supondo a normalização $\langle C, n | C, n' \rangle = \langle D, n | D, n' \rangle = \delta_{nn'}$, a equação de autovalor, $\hat{H}|E\rangle = E|E\rangle$, produz ($n = 1, \dots, q$)

$$\begin{cases} Ec_n = t_s d_{n-1} + t_d d_n, \\ Ed_n = t_d c_n + t_s c_{n+1}, \end{cases} \quad (3.4)$$

com condições de contorno $d_0 = c_{q+1} = 0$. A solução tentativa (*ansatz*) é

$$\begin{cases} c_n = C \sin(n\beta l - \phi), \\ d_n = D \sin(n\beta l), \end{cases} \quad (3.5)$$

onde $\phi = (q + 1)\beta l$.

Obtemos para os autovalores

$$E_\beta = \pm \sqrt{t_d^2 + t_s^2 + 2t_d t_s \cos(\beta l)}. \quad (3.6)$$

onde β é obtido através da condição de determinante nulo para o sistema (3.4), dada por

$$t_s \sin(q\beta l) + t_d \sin[(q + 1)\beta l] = 0. \quad (3.7)$$

Esta equação sempre admite como solução $\beta l = 0$ e $\beta l = \pi$, mas estas soluções são descartadas porque produzem autovetores nulos. O número de soluções não triviais é exatamente igual a q , ver exemplo na Fig. 3.4. Essas q soluções, quando levadas na (3.6), produzem q autovalores positivos e q autovalores negativos, como mostrado na Fig. 3.5.

O LUMO corresponde à energia positiva do maior valor de β , ver Fig. 3.5. Todos os demais níveis de energia são ignorados pois a DOS que estamos interessados é na verdade uma distribuição de LUMOs, não a DOS global do sistema.

A Fig. 3.6 mostra a energia do LUMO² como função de $1/q$. Observa-se da figura que a energia do LUMO é proporcional a $1/q^2$ para segmentos grandes (comportamento do elétron no poço infinito unidimensional) e é proporcional a $1/q$ para segmentos menores. A energia dos q -segmentos, ε_q , foi obtida dessa figura (para valores inteiros de q). Este resultado também contempla a delocalização do estado eletrônico nos segmentos poliméricos, quanto mais localizado o estado (menor q), maior a energia do LUMO associado e quanto mais delocalizado o estado (maior q), menor a energia do LUMO associado.

²Salientamos que esta é a energia associada apenas ao tamanho do q -segmento e não leva em conta a energia de polarização

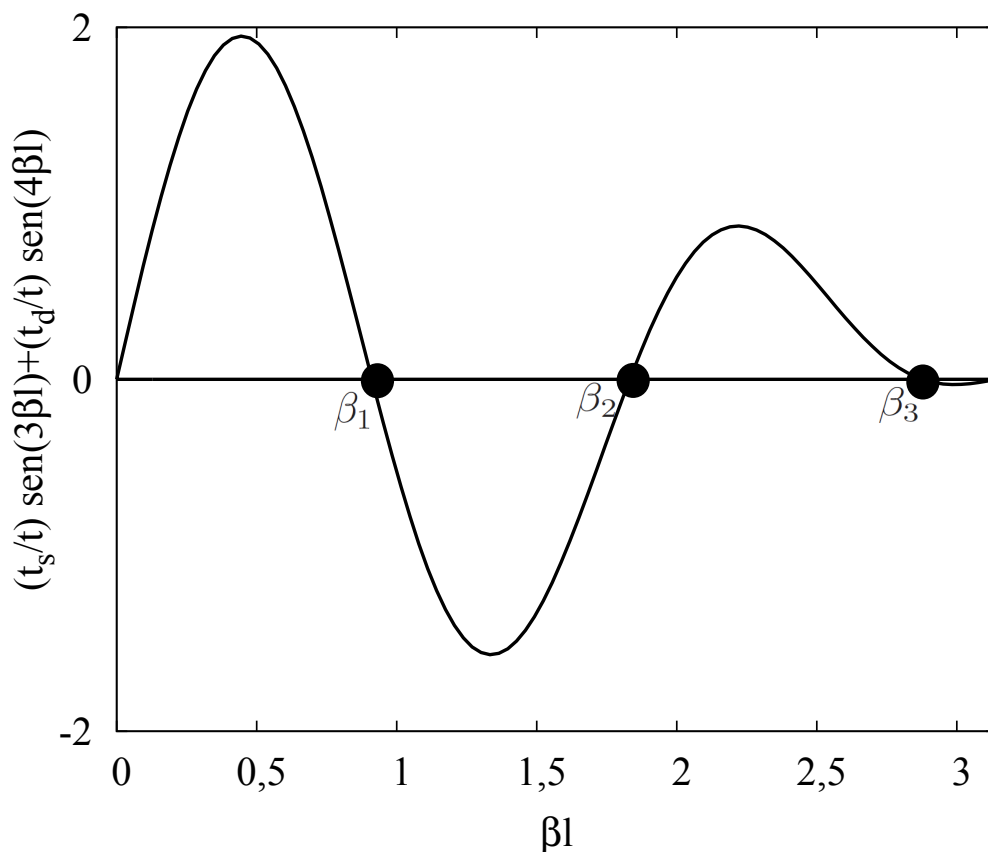


Figura 3.4: Caso $q = 3$ para $t_d = 1,14t$ e $t_s = 0,86t$. A equação (3.7) tem 3 soluções denominadas β_1, β_2 e β_3 .

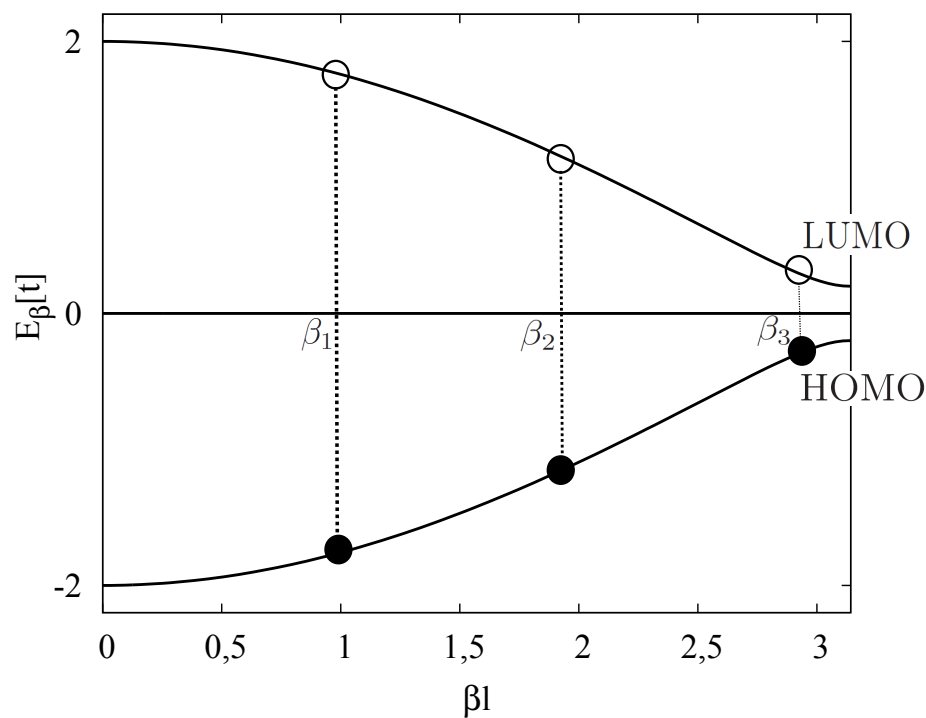


Figura 3.5: No caso $q = 3$, temos 6 orbitais moleculares. Os círculos cheios marcam os orbitais moleculares ocupados e os círculos vazios os orbitais não ocupados. O maior valor de β fornece a energia do LUMO.

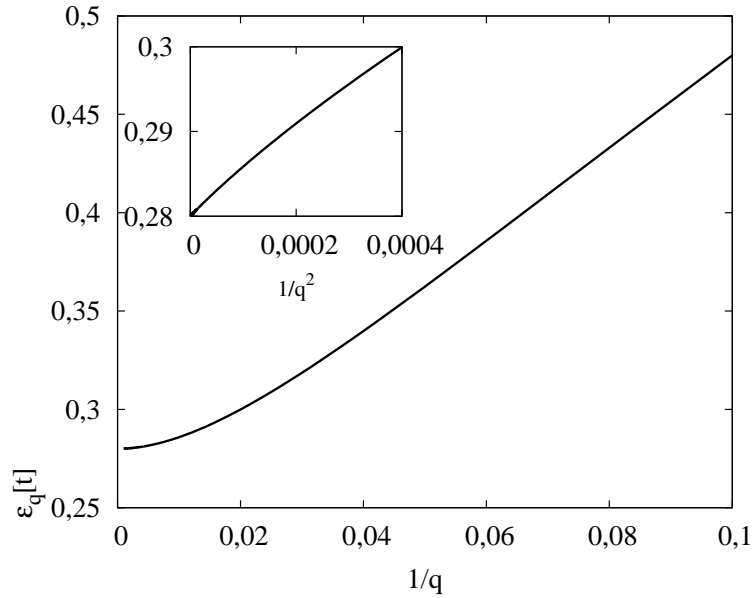


Figura 3.6: Energia do LUMO para cadeia aberta dimerizada contra o inverso de q para $t_d = 1,14t$ e $t_s = 0,86t$. Para cadeias pequenas a energia do LUMO escala linearmente com $1/q$, para cadeias longas a energia do LUMO escala com $1/q^2$ (inset) e converge para $0,277t$ no limite $q \rightarrow \infty$. No nosso modelo q é um número inteiro.

3.2 A Energia de Polarização

Agora queremos obter a expressão da energia de polarização de um q -segmento carregado na vizinhança de um outro q -segmento neutro. A motivação principal deste cálculo vem do fato de que os estados eletrônicos relevantes para o transporte devem levar em conta os segmentos no estado carregado, pois, quando um elétron ocupa o LUMO de um segmento, o segmento fica carregado e polariza os segmentos vizinhos, Fig. 3.7.

Modelamos cada q -segmento como uma vareta cilíndrica de comprimento $L = ql$, onde l é o parâmetro de rede e supusemos que a carga nos segmentos carregados se distribui uniformemente.

3.2.1 Campo elétrico de uma vareta finita

O potencial eletrostático gerado por uma vareta cilíndrica de tamanho L_c , uniformemente carregada com carga Q , alinhada com o eixo z e com seu centro na origem, é³

$$\varphi(z, \rho) = \frac{Q}{L_c} \ln \left[\frac{L_c/2 - z + \sqrt{\rho^2 + (z - L_c/2)^2}}{-L_c/2 - z + \sqrt{\rho^2 + (z + L_c/2)^2}} \right]. \quad (3.8)$$

³usando coordenadas cilíndricas.

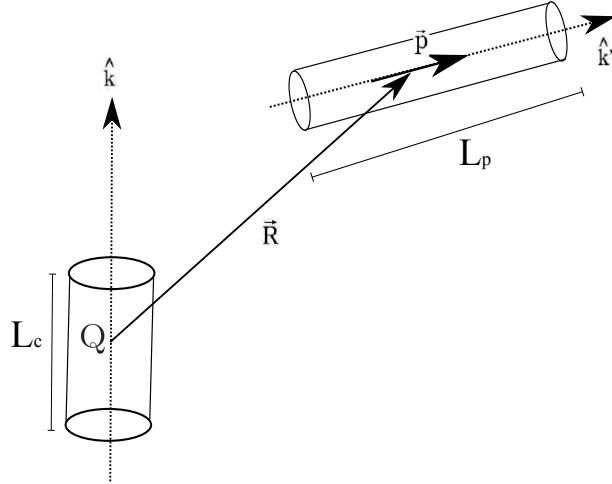


Figura 3.7: Um segmento da cadeia polimérica de tamanho L_c carregado com carga Q , induz um momento de dipolo \vec{p} em um segmento vizinho de tamanho L_p . A interação entre o dipolo induzido e a carga dá origem à energia de polarização ε_p que fica associada ao segmento carregado.

Deste potencial, é fácil obter o campo elétrico $\vec{E} = E_\rho \hat{\rho} + E_z \hat{k}$ na vizinhança do segmento carregado,

$$E_z = -\frac{Q}{L_c} \left[\frac{-1}{\sqrt{\rho^2 + (z - L_c/2)^2}} + \frac{1}{\sqrt{\rho^2 + (z + L_c/2)^2}} \right] \quad (3.9)$$

$$E_r = -\frac{Q}{L_c} \left[\frac{\frac{\rho}{\sqrt{\rho^2 + (z - L_c/2)^2}}}{L_c/2 - z + \sqrt{\rho^2 + (z - L_c/2)^2}} - \frac{\frac{\rho}{\sqrt{\rho^2 + (z + L_c/2)^2}}}{-L_c/2 - z + \sqrt{\rho^2 + (z + L_c/2)^2}} \right] \quad (3.10)$$

3.2.2 Polarização induzida na vizinhança do segmento carregado

Uma vez carregado, o segmento induz momentos de dipolo nos segmentos neutros vizinhos a ele. Supomos que cada segmento se polariza apenas ao longo do seu comprimento⁴ e, usando os resultados da referência [37]⁵ podemos fazer um ajuste quadrático, ver Fig. 3.8, para obter $\alpha_{zz}(L_p)$, i.e., a polarizabilidade como função do comprimento do segmento

$$\alpha_{zz}(L_p)[\text{\AA}^3] = (2,73625) \left(\frac{L_p}{l} \right)^2 - (2,10006) \frac{L_p}{l} + (6,32970). \quad (3.11)$$

A forma como associamos os políenos ao um q -segmento é mostrada na Fig. 3.9.

Ignorando a variação do campo elétrico ao longo do segmento que se polariza, podemos

⁴O tensor polarizabilidade da cadeia tem apenas a componente longitudinal, α_{zz} , não nula.

⁵Resultados obtidos para uma série de políenos lineares com DFT, usando o funcional híbrido PBE0 e a base 6-311+G(2d,2p)

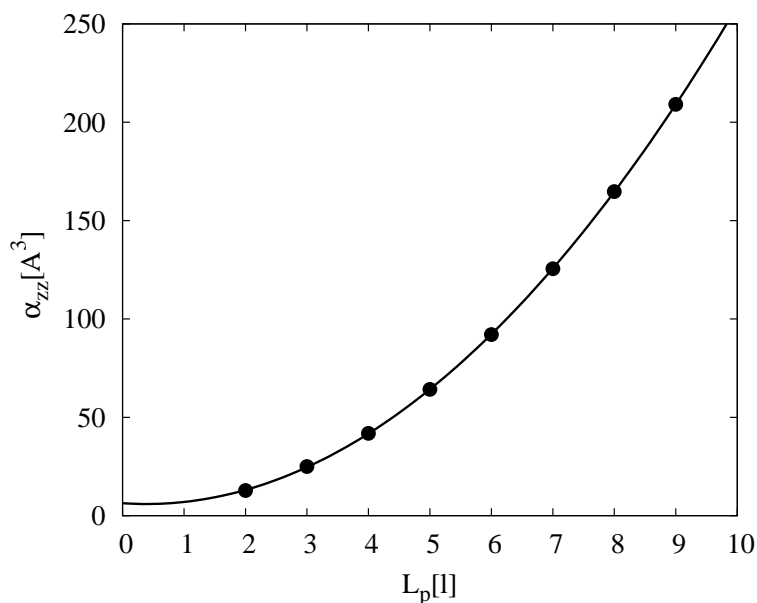


Figura 3.8: Ajuste quadrático para polarizabilidade de polímeros lineares, obtida da Ref. [37], como função do tamanho do segmento polarizado L_p ($L_p = lq$).

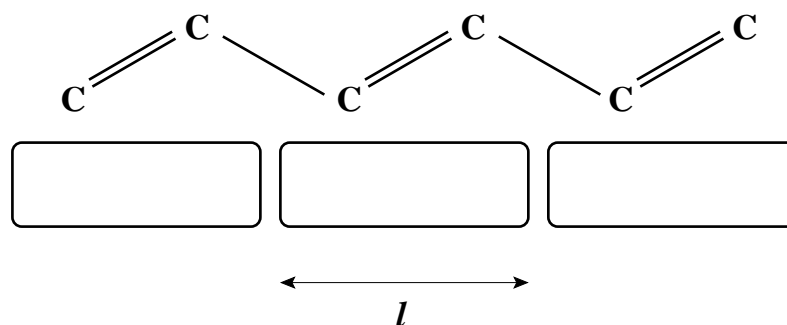


Figura 3.9: Exemplo de como a polarizabilidade longitudinal dos polímeros foi mapeada na polarizabilidade dos q -segmentos. Na figura é mostrada a molécula de C_6H_8 (1,3,5-hexatrieno) e o 3-segmento com o qual sua polarizabilidade $24,98\text{\AA}^3$ foi associada.

escrever o dipolo induzido no segmento neutro como

$$\vec{p} = \alpha_{zz}(L_p)(\vec{E} \cdot \vec{k}')\vec{k}' = \alpha_{zz}(L_p) \left[E_z(\hat{k} \cdot \hat{k}') + E_\rho(\hat{\rho} \cdot \hat{k}') \right] \hat{k}', \quad (3.12)$$

onde \hat{k} é o versor na direção do segmento carregado, \hat{k}' é o versor na direção do segmento polarizado, ver Fig. 3.7, e \vec{E} é campo gerado pelo segmento carregado no centro do segmento polarizado. Finalmente a contribuição de cada segmento polarizado para a energia de polarização do segmento carregado fica

$$\varepsilon_{pol} = Q \frac{\vec{p} \cdot \vec{R}}{R^3}, \quad (3.13)$$

onde \vec{R} é o vetor centro-a-centro entre os segmentos, ver Fig. 3.7. Nesta aproximação ignoramos a energia de interação entre os dipolos induzidos.

Podemos reescrever a eq. (3.13) explicitando sua dependência com os tamanhos dos segmentos carregados, L_c , e polarizados, L_p ,

$$\varepsilon_{pol} = - \frac{Q^2 \alpha_{zz}(L_p)}{L_c^2} \frac{\left[\tilde{E}_z(\hat{k} \cdot \hat{k}') + \tilde{E}_\rho(\hat{\rho} \cdot \hat{k}') \right] (\hat{k}' \cdot \vec{R})}{R^3}, \quad (3.14)$$

onde \tilde{E}_z e \tilde{E}_ρ são os campos elétricos em (3.9) e (3.10) em unidades de Q/L_c^2 .

Sobre (3.14) observamos que: ε_{pol} é sempre negativo (algo não muito óbvio de se constatar diretamente por meio da expressão, mas verdadeiro); $|\varepsilon_{pol}|$ cresce com L_p (pois $\alpha_{zz}(L_p)$ é uma função crescente de L_p); $|\varepsilon_{pol}|$ decresce com L_c (devido à dependência em L_c^{-2}).

Resultados Numéricos

4.1 Cálculo numérico do número médio de segmentos

A expressão analítica do número médio de segmentos para os casos com rigidez e , com rigidez e impedimento de passo reverso (IPR), eq. (2.45) apresentada no capítulo 2, é comparada com resultados de simulação numérica no presente capítulo. Salientamos que a mesma equação se aplica para cadeias com e sem IPR. Em todos os casos apresentados abaixo, foram geradas 10^6 conformações de cadeias (passeios aleatórios) com N (número de passos) e p (parâmetro de rigidez) fixados e, para cada conformação, foi armazenado o número de q -segmentos ($q = 1, 2, \dots, N$). A média aritmética dos n_q nas 10^6 conformações é comparada com a expressão analítica (2.45) abaixo.

Para o caso sem rigidez e sem IPR, $p = 1/6$, os resultados são apresentados na Fig. 4.1 para cadeias com $N = 100, 1000$ e 10000 passos. Essa figura atesta a correção da expressão analítica (2.45).

O impedimento do passo reverso, apesar de não ser estatisticamente equivalente ao passeio aleatório auto-excludente (SAW), no sentido de que $\langle \vec{R}^2 \rangle^{1/2} \neq N^{3/5}$, reproduz a distribuição de segmentos pequenos do SAW. Isso é visto na Fig. 4.2, onde comparamos a expressão (2.45) para $p = 1/5$ com uma simulação numérica de cadeias SAW com $N = 100, 1000$ e 10000 passos. Em outras palavras, o SAW e a cadeia ideal isotrópica com IPR tem os mesmos valores de $\langle n_q \rangle$ para segmentos pequenos ($q < 10$). Chamamos a atenção que, dada a escassez de resultados analíticos associados ao SAW, esse é um resultado importante desta dissertação.

Para cadeias com rigidez e sem IPR, mantivemos o tamanho da cadeia em $N = 1000$ passos e variamos p . Os resultados da comparação entre a eq. (2.45) e os resultados

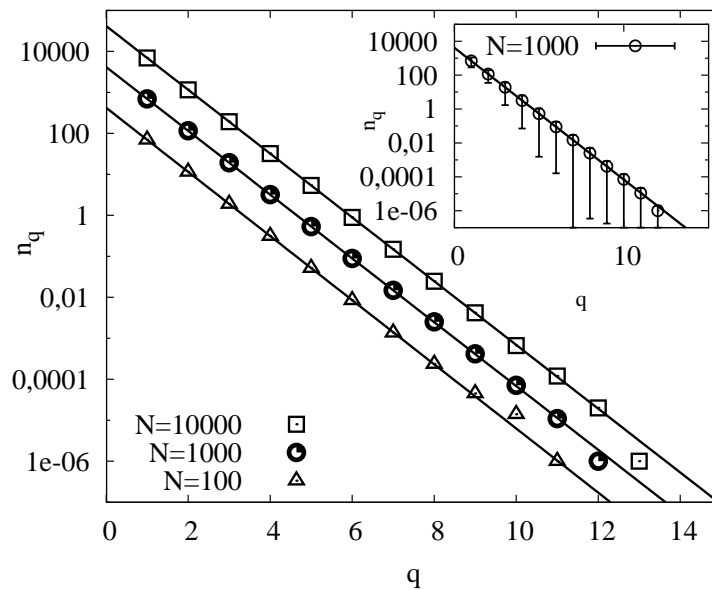


Figura 4.1: Distribuição de segmentos para três tamanhos N de cadeia no caso sem rigidez ($p = 1/6$) e sem IPR. Os pontos são dados de simulação e as linhas cheias a expressão analítica de $\langle n_q \rangle$ apresentada na eq. (2.45). O inset apresenta as barras de erro para o caso $N=1000$. O eixo das ordenadas é apresentado em escala logarítmica.

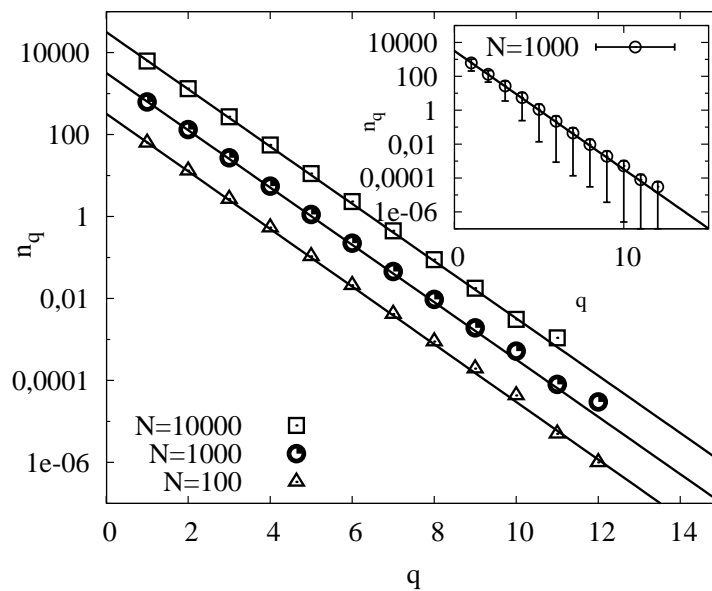


Figura 4.2: Distribuição de segmentos para três tamanhos de cadeia. As linhas correspondem à expressão analítica da eq. (2.45) com $p = 1/5$ (caso sem rigidez e com IPR) e os símbolos correspondem à simulação numérica para o caso SAW. O inset apresenta as barras de erro para o caso $N=1000$. O eixo das ordenadas é apresentado em escala logarítmica.

numéricos são apresentados na Fig. 4.3. Nesta figura se vê que o aumento da rigidez torna a distribuição $\langle n_q \rangle$ mais homogênea, embora sempre monotonamente decrescente com o aumento de q .

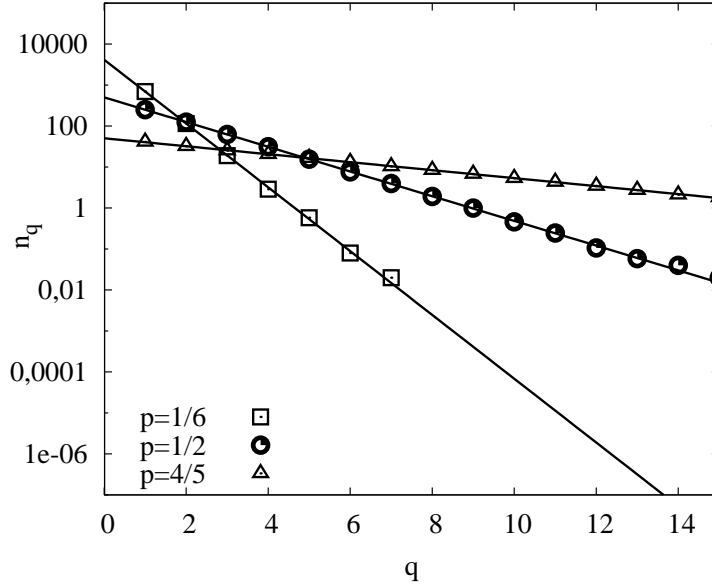


Figura 4.3: Distribuição de segmentos para cadeias rígidas sem IPR. À medida que a rigidez aumenta, a distribuição tende a ser mais uniforme. O eixo das ordenadas é apresentado em escala logarítmica.

A função das figuras 4.1, 4.2 e 4.3 é comprovar numericamente a correção da expressão analítica (2.45) que obtivemos, que é um dos resultados importantes desta dissertação.

4.2 Densidade de estados eletrônicos dos *polymer melts*

Simulamos um *polymer melt* de cadeias ideais em uma rede cúbica contendo $50 \times 50 \times 50$ pontos ($50^2 \times 3 \times 49$ segmentos), Fig. 4.4. Cada cadeia ideal no *melt* foi gerada sorteando-se aleatoriamente um ponto da rede e, a partir deste ponto, gerando numericamente um passeio aleatório de $N = 1000$ passos, sem IPR e com rigidez p fixada. Condições de contorno periódicas foram usadas nas fronteiras do volume. A fração de ocupação d associada a n_p cadeias ideais de 1000 passos no volume é definida como

$$d = \frac{1000n_p}{367.500}. \quad (4.1)$$

Salientamos que neste capítulo consideramos apenas cadeias sem IPR, portanto os parâmetros morfológicos deste capítulo são apenas p e d . Não impusemos nenhum impedimento de cruzamento inter-cadeias ou intra-cadeias.

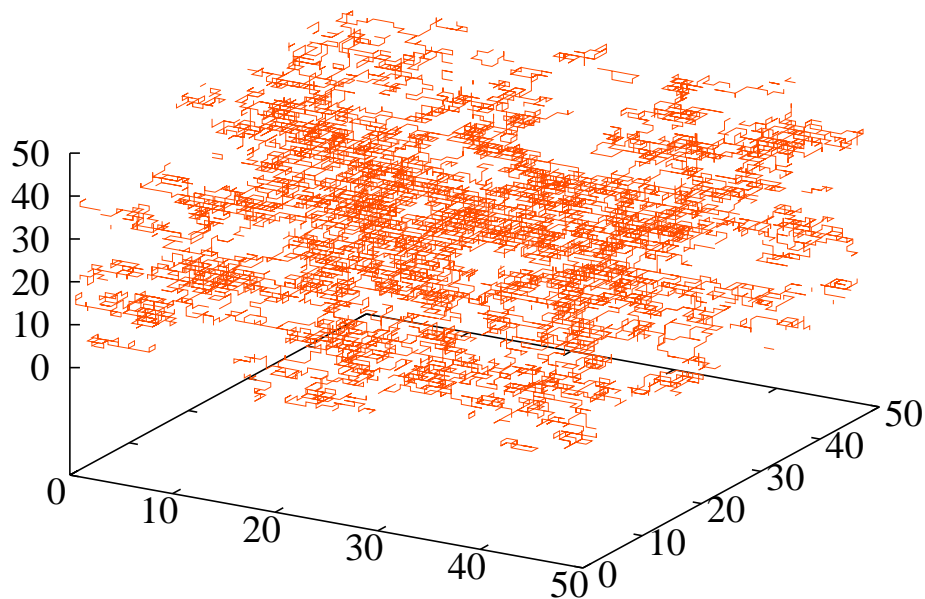


Figura 4.4: *Polymer melt* numa rede cúbica de 50^3 pontos para fração de ocupação $d = 0,27$ (100 cadeias de 1000 passos). Usamos condições de contorno periódicas.

4.2.1 Distribuição de energias de LUMO

Com a morfologia gerada para os valores de p e d escolhidos, associamos a cada q -segmento um LUMO, de acordo com as equações (3.6) e (3.7). A energia do LUMO, ε_q , só depende dos valores de q , t_d e t_s . Usamos $t_d = 3,65\text{eV}$ e $t_s = 2,75\text{eV}$ numa tentativa de produzir energias compatíveis com as de polímeros conjugados (ver seção 3.1). A tabela 4.1 apresenta as energias dos LUMOs dos cinco menores segmentos.

q	ε_q
1	$\varepsilon_1 = 3,648\text{eV}$
2	$\varepsilon_2 = 2,523\text{eV}$
3	$\varepsilon_3 = 2,008\text{eV}$
4	$\varepsilon_4 = 1,719\text{eV}$
5	$\varepsilon_5 = 1,536\text{eV}$

Tabela 4.1: Valores numéricos para a energias dos LUMOs dos menores q -segmentos, obtida com o modelo *tight-binding* do capítulo 3 e usando $t_d = 3,65\text{eV}$ e $t_s = 2,65\text{eV}$.

Nas figuras 4.5 e 4.6 mostramos o histograma de energia dos LUMOs para $p = 1/6$ (cadeia sem rigidez) e $p = 4/5$ (cadeia rígida). A altura de cada barra corresponde a

$n_q / \sum_q n_q$ onde n_q é o número total de q -segmentos no volume. A soma das alturas é portanto numericamente igual a 1.

Este histograma está diretamente relacionado a $\langle n_q \rangle$, ver eq. (2.45), e depende do valor do parâmetro de rigidez p , mas não é afetada pela densidade de cadeias (parâmetro d) uma vez que as cadeias podem se cruzar no nosso modelo simples. Naturalmente, se tivéssemos incluído o impedimento de cruzamento inter e intra-cadeia, a distribuição de ε_q seria afetada pela densidade (ver discussão sobre trabalhos futuros).

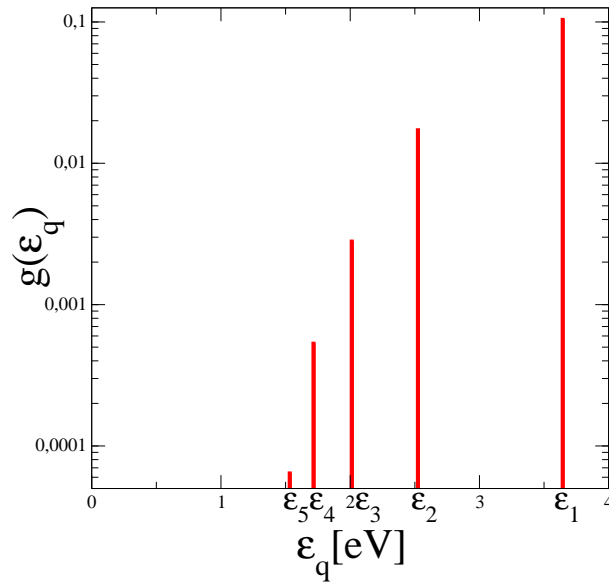


Figura 4.5: Distribuição (normalizada) de energias de LUMO (sem energia de polarização) para cadeias ideais sem rigidez ($p = 1/6$). São indicadas as energias ε_q dos 5 menores q -segmentos, cujos valores estão mostrados na tabela 4.1.

As figuras 4.5 e 4.6 mostram, para a distribuição de energias de LUMO, o que já havia sido visto para $\langle n_q \rangle$ na Fig. 4.3. Na cadeia sem rigidez ($p = 1/6$), a quantidade de 1-segmentos domina completamente a distribuição e, como consequência, ε_1 domina completamente a DOS. Já no caso da cadeia rígida ($p = 4/5$), a distribuição de segmentos é muito mais homogênea e isso se reflete em uma distribuição de energias de LUMO também mais homogênea.

Note na figura 4.6 a aglomeração da distribuição de energias próximo a 0,9eV, essa é a menor energia de LUMO possível para os valores de t_d e t_s usados. Quando $q \rightarrow \infty$ o LUMO é obtido como a energia positiva de (3.6) com $\beta l = \pi$, $\varepsilon_\infty = |t_d - t_s|$. Com os valores escolhidos, $\varepsilon_\infty = 0,9\text{eV}$.

A distribuição de energias de LUMO é apenas um aspecto da DOS relevante para o problema de transporte. Quando um LUMO é ocupado por um elétron, o segmento ao qual esse LUMO pertence fica carregado e polariza os segmentos neutros vizinhos. A

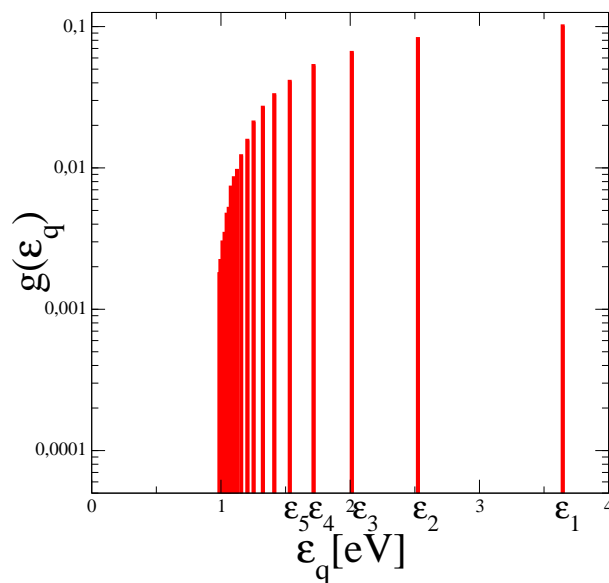


Figura 4.6: Distribuição (normalizada) de energias de LUMO (sem energia de polarização) para cadeias ideais com rigidez ($p = 4/5$). São indicadas as energias ε_q dos 5 menores q -segmentos, cujos valores estão mostrados na tabela 4.1.

interação eletrostática entre o segmento carregado e todos os segmentos vizinhos polarizados constitui a energia de polarização que é adicionada à energia do LUMO do segmento carregado. Claramente essa energia de polarização depende da distribuição de segmentos na vizinhança do segmento carregado, as energias dos LUMOs deixam então de ser bem definidas e passam a apresentar uma dispersão.

4.2.2 Densidade de estados eletrônicos com inclusão da energia de polarização

Usando as morfologias da subseção precedente calculamos numericamente a energia de polarização de cada q -segmento, ε_{pol}^q , isoladamente e a adicionamos à energia associada ao LUMO do segmento, ε_q . Essa soma corresponde à energia total desse segmento no estado carregado no *melt*, e é a energia relevante para o transporte de carga em sistemas amorfos. O histograma destas energias corresponde à DOS procurada.

A energia de polarização de um dado q -segmento, ε_{pol}^q , depende da sua vizinhança. A distribuição dos ε_{pol}^q depende da fração de ocupação d , do parâmetro de rigidez p e do valor do parâmetro de rede l . Usamos o valor de $l = 2,42\text{\AA}$ que corresponde à distância entre carbonos equivalentes em uma cadeia conjugada dimerizada[6], ver Fig. 4.7.

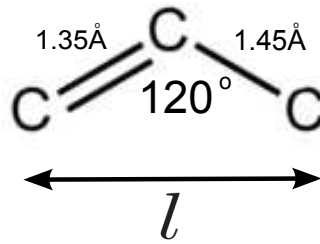


Figura 4.7: Justificativa da escolha de $l = 2,42\text{Å}$ para o parâmetro da rede cúbica.

Para o cálculo da energia de polarização, utilizamos um raio de corte $R_c = 25l$ para a interação eletrostática entre o segmento carregado e os segmentos que se polarizam, e condições de contorno periódicas [38].

Consideramos os casos $p = 1/6$ (cadeia sem rigidez) e $p = 4/5$ (cadeia rígida), e frações de ocupação $d = 0,27$ (baixa densidade) e $d = 0,80$ (alta densidade), com a finalidade de ganhar entendimento da maneira como esses parâmetros morfológicos afetam a DOS (no nosso modelo simples para a morfologia estes são os únicos parâmetros livres). Calculamos a DOS para os quatro casos acima. Os resultados são mostrados nas Figs. 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11.

Nas figuras 4.8 e 4.9 mostramos o histograma das energias de polarização ε_{pol}^q para $q=1, 2$ e 3 (DOS parciais). A normalização é tal que a área das curvas é igual à razão $n_q / \sum_q n_q$, onde n_q é o número total de q -segmentos no volume, na morfologia considerada.

O primeiro aspecto a destacar nas Figs. 4.8 e 4.9 é a enorme dispersão das energias de polarização, da ordem de centenas de eV. Obviamente isso não corresponde à realidade, trata-se de um defeito do nosso modelo de rede. Ao escolher o parâmetro de rede $l = 2,45\text{Å}$ para produzir energias de LUMO fisicamente razoáveis, entre $0,9\text{ eV}$ (ε_∞) e $3,52\text{ eV}$ (ε_1), acabamos subestimando a distância de maior aproximação entre os segmentos, que no modelo de rede é igual ao próprio parâmetro de rede l . Em realidade fatores estéricos nunca permitem segmentos da cadeia conjugada de se aproximarem mais que uns 10 Å . Dessa forma as energias de polarização em um filme polimérico real acabam tendo uma dispersão semelhante à encontrada em um sistema molecular desordenado, algo da ordem de 1 eV , ou menor.

Simplesmente diminuir a densidade no nosso modelo, embora produza dispersões menores (ver adiante), não resolve o problema fundamental da distância de maior aproximação.

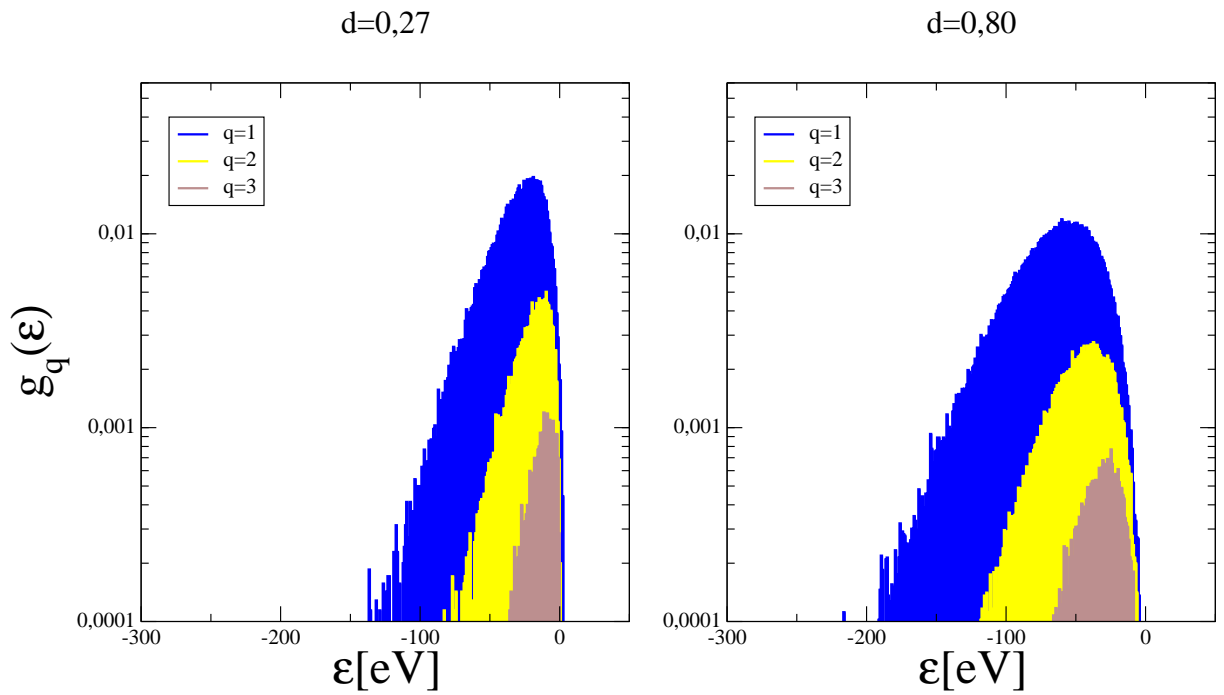


Figura 4.8: DOS parcial para os três menores q -segmentos para um melt de cadeias ideais sem rigidez ($p = 1/6$) com fração de ocupação $d = 0,27$ (esquerda) e $d = 0,80$ (direita). O histograma é normalizado de modo que a soma das áreas dos histogramas parciais seja igual a 1.

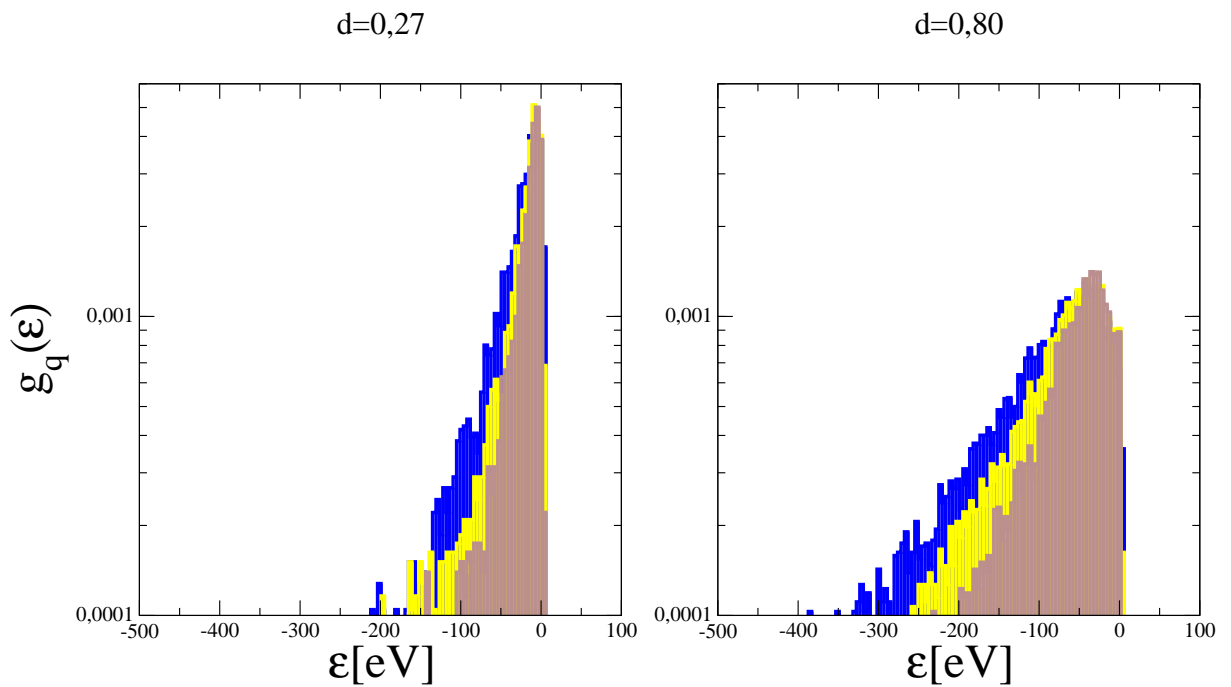


Figura 4.9: DOS parcial para os três menores q -segmentos para um melt de cadeias ideais rígidas ($p = 4/5$) com fração de ocupação $d = 0,27$ (esquerda) e $d = 0,80$ (direita). O histograma é normalizado de modo que a soma das áreas dos histogramas parciais seja igual a 1.

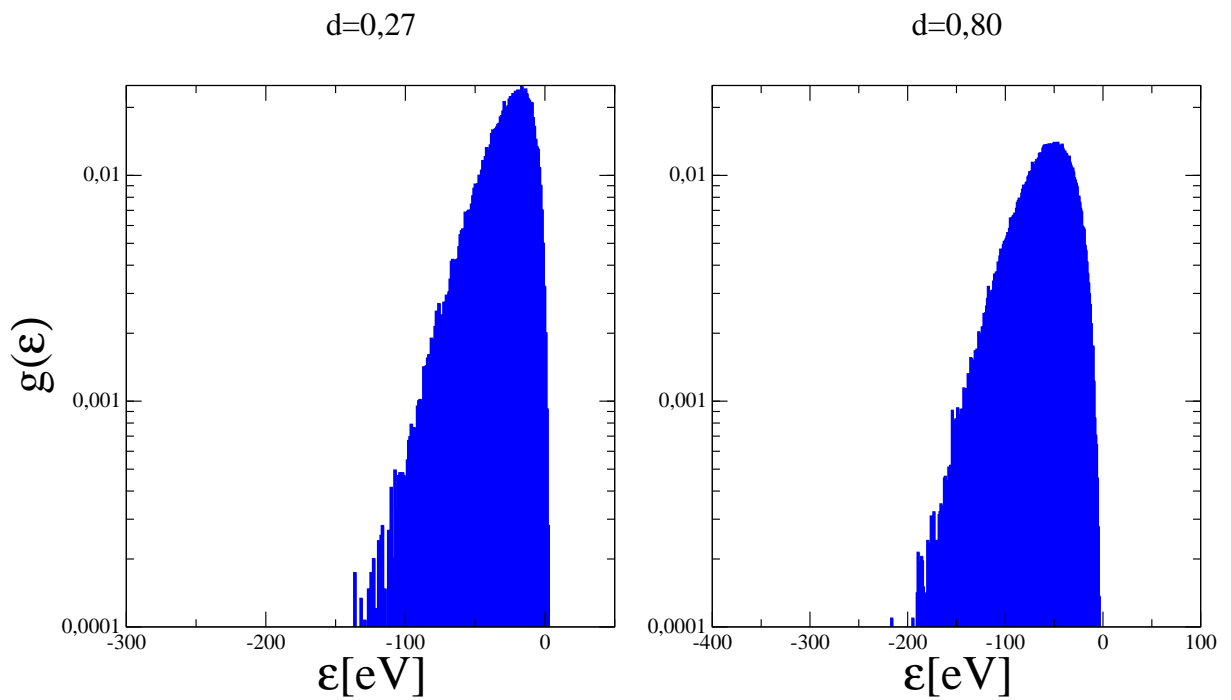


Figura 4.10: DOS para um melt de cadeias ideais sem rigidez ($p = 1/6$) com fração de ocupação $d = 0,27$ (esquerda) e $d = 0,80$ (direita). O histograma é normalizado de modo que a área seja igual a 1.

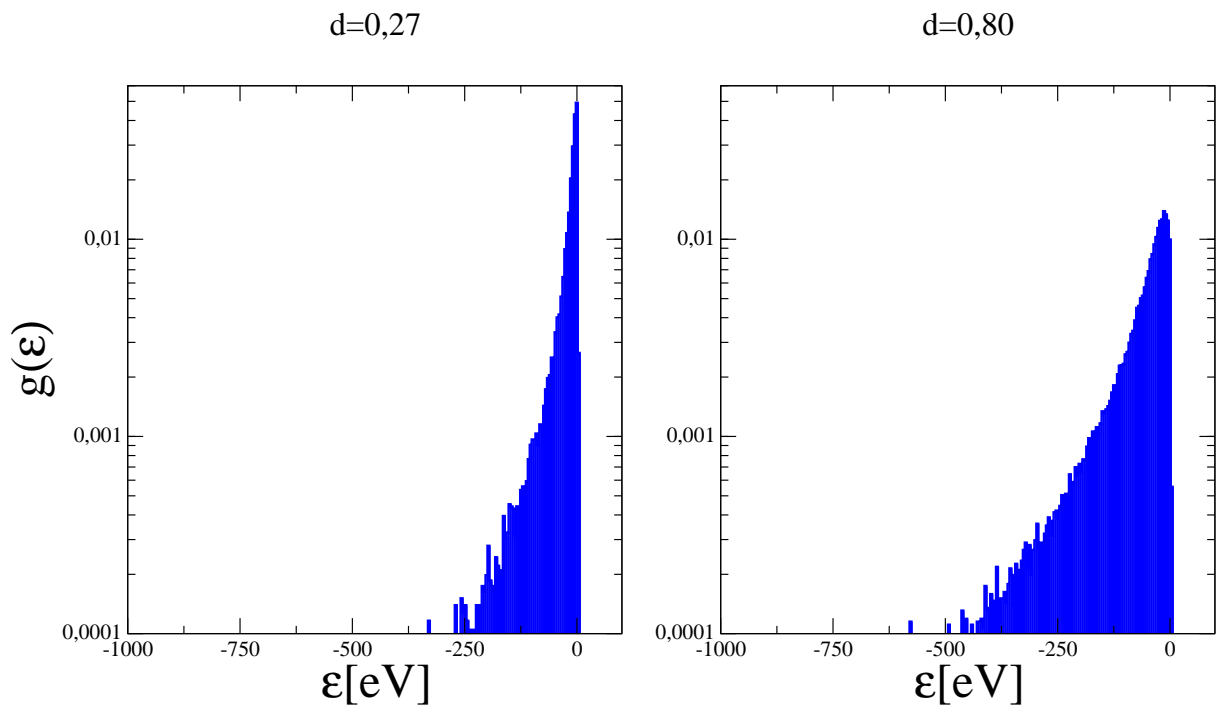


Figura 4.11: DOS para um melt de cadeias ideais rígidas ($p = 4/5$) com fração de ocupação $d = 0,27$ (esquerda) e $d = 0,80$ (direita). O histograma é normalizado de modo que a área seja igual a 1.

Com a ressalva da superestimação do valor das energias de polarização passamos a discutir agora aspectos relacionados à forma da distribuição dos ε_{pol}^q , cujos aspectos físicos ensinam algo sobre o que esperar nos filmes poliméricos reais.

A distribuição dos ε_{pol}^q é claramente não Gaussiana. Como $\varepsilon_{pol}^q < 0$ segue que as “bandas” associadas a cada q -segmento estão sempre à esquerda em energia em relação à energia do LUMO ε_q , apresentando um crescimento mais abrupto próximo de ε_q (correspondendo àqueles q -segmentos que se encontram em um ambiente fracamente polarizável) e um cauda mais suave para valores negativos (correspondendo àqueles q -segmentos que se encontram em um ambiente altamente polarizável).

O ambiente é altamente polarizável quando dois aspectos morfológicos se combinam favoravelmente: (i) os segmentos vizinhos ao segmento carregado se alinham na direção do campo elétrico gerado pelo segmento carregado (de modo a maximizar o dipolo induzido \vec{p}); (ii) o produto interno entre \vec{p} e \vec{R} , o vetor de separação entre os segmentos, é máximo. Note que o campo elétrico gerado pelo segmento não é ao longo de \vec{R} , de modo que é difícil ter uma intuição sobre o alinhamento ótimo de segmentos. Essa forma não-Gaussiana para a distribuição de energias de polarização também foi observada em um modelo para um sistema molecular desordenado [27] e deve estar presente no caso de um filme polimérico real.

Observe que a largura das bandas aumenta: (i) com a diminuição do tamanho do segmento, i.e. para os menores valores de q (esta tendência é clara em cada um dos quatro gráficos); (ii) com o aumento da rigidez (compare o gráfico da esquerda com o da direita nas duas figuras); (iii) com o aumento da densidade (compare os gráficos da esquerda e os gráficos da direita entre si).

Sobre o ponto (i), o que acontece é que a energia de polarização do q -segmento é proporcional a L_c^{-2} , ver eq. (3.14). A física do efeito é que um segmento pequeno carregado produz um campo elétrico muito mais intenso na sua vizinhança do que um segmento maior com a mesma carga, isso faz com que os dipolos induzidos nos segmentos vizinhos sejam maiores, o que aumenta (em valor absoluto) as energias de polarização dos segmentos menores, ver Fig. 4.12. A física relacionada a este ponto deve estar presente em um filme polimérico real.

Sobre o ponto (ii), o que acontece no caso de cadeias rígidas, é que a vizinhança de qualquer segmento apresenta muito mais segmentos maiores que no caso de cadeias não rígidas, onde a maioria absoluta é de 1-segmentos. Com segmentos maiores sendo polarizados, a energia de polarização de qualquer segmento aumenta em valor absoluto,

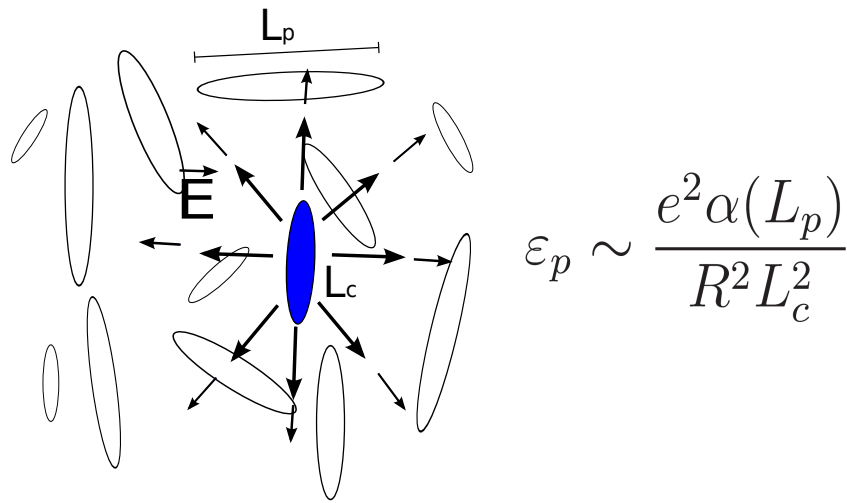


Figura 4.12: Um segmento carregado de tamanho L_c gera um campo \vec{E} que polariza os segmentos vizinhos de tamanhos L_p (variáveis). A energia de polarização é inversamente proporcional ao quadrado de L_c e depende de L_p por uma função crescente, R é a distância centro-a-centro entre o segmento carregado e o segmento polarizado.

por conta do aumento da polarizabilidade com o tamanho do segmento polarizado, ver Fig. 4.12. Isso acarreta em uma cauda de energias de polarização se estendendo mais à esquerda de ϵ_q , para todos os valores de q , em relação ao caso de cadeias não rígidas. Novamente, a física relacionada a este ponto deve estar presente em um filme polimérico real. Conforme mencionado na seção 2.4.1, o uso do nosso modelo para polímeros conjugados exige algo como $p \sim 0,9$, portanto o caso real deve estar mais próximo ao caso de cadeias rígidas.

Sobre o ponto (iii), o aumento da largura das “bandas” com o aumento da densidade pode ser entendido através da expressão da energia de polarização, eq. (3.14), que revela uma dependência com R^{-2} , sendo R a distância entre o segmento carregado e o segmento polarizado. Isto implica que, em altas densidades (quando a distância média R entre segmentos é menor), as energias de polarização devem ser maiores (em valor absoluto), produzindo uma dispersão maior de ϵ_p , como observado. Novamente, a física relacionada a este ponto deve estar presente em um filme polimérico real.

A DOS total, i.e. a soma das DOS parciais para todos os valores de q , dos quatro casos é mostrada nas Figs. 4.10 e 4.11. Se veem na DOS total os mesmos efeitos do aumento da rigidez e da densidade observados no caso das DOS parciais (a largura da DOS aumenta com o aumento da densidade e da rigidez). O formato semi-log dos gráficos mostra que a cauda a baixas energias é exponencial como foi observado nos experimentos da Ref. [26], ver Fig. 4.13.

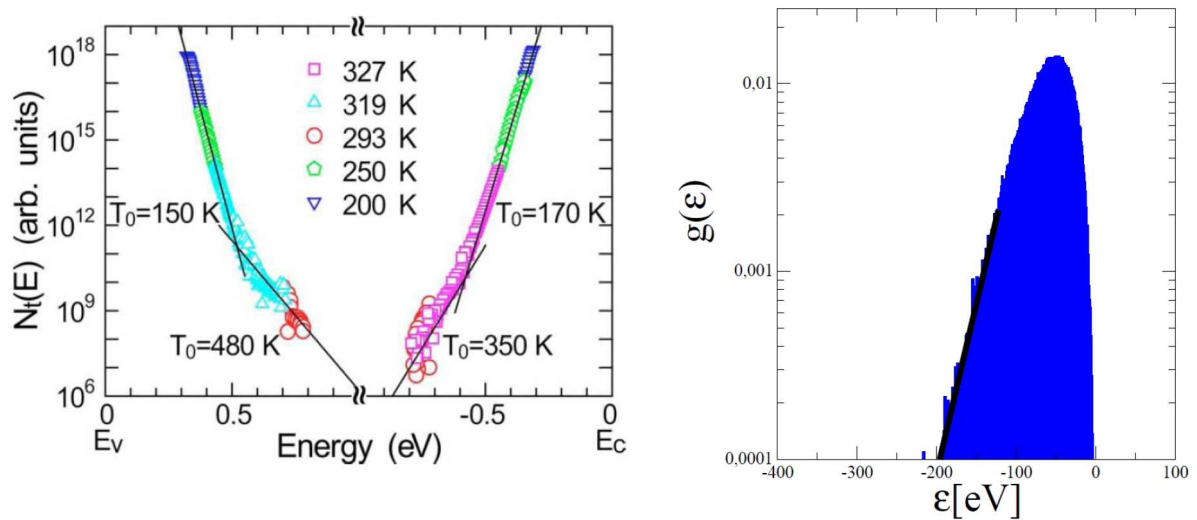


Figura 4.13: Medidas experimentais da DOS destacando a dependência exponencial [26] à esquerda, comparada com resultado numérico para DOS de um melt com $d = 0,80$ no caso sem rigidez à direita. A reta no gráfico da direita evidencia o decaimento exponencial da DOS a baixas energias.

Podemos agora voltar às questões colocadas na introdução e ver como nosso modelo simples para um *melt* de polímeros conjugados responde a elas.

(i) Como a dispersão de LUMO se manifesta na DOS? Através de “bandas” posicionadas à esquerda (em energia) das energias de LUMO dos segmentos isolados. Essas “bandas” não são claramente distinguíveis na DOS total devido à exagerada dispersão de energias de polarização produzida pelo nosso modelo de rede. É possível que em um filme polimérico real as “bandas” se manifestem na DOS total. Para isso acontecer a separação energética entre os LUMOs associados aos segmentos q e $q + 1$ deve ser maior ou da ordem da dispersão das energias de polarização dos q -segmentos, nesse caso a DOS total teria a forma esquemática mostrada na Fig. 4.14 abaixo. Pequena rigidez e baixa densidade favorecem a manifestação das “bandas” na DOS total.

(ii) Como a dispersão de energias de polarização depende da energia dos LUMOs? A dispersão das energias de polarização é maior para os menores segmentos conjugados.

(iii) Como ela depende da densidade polimérica? A dispersão aumenta com o aumento da densidade.

Tudo que foi discutido para o LUMO e para a energia de polarização de segmentos carregados com carga ($-e$) pode ser adaptado para o HOMO e para a energia de polari-

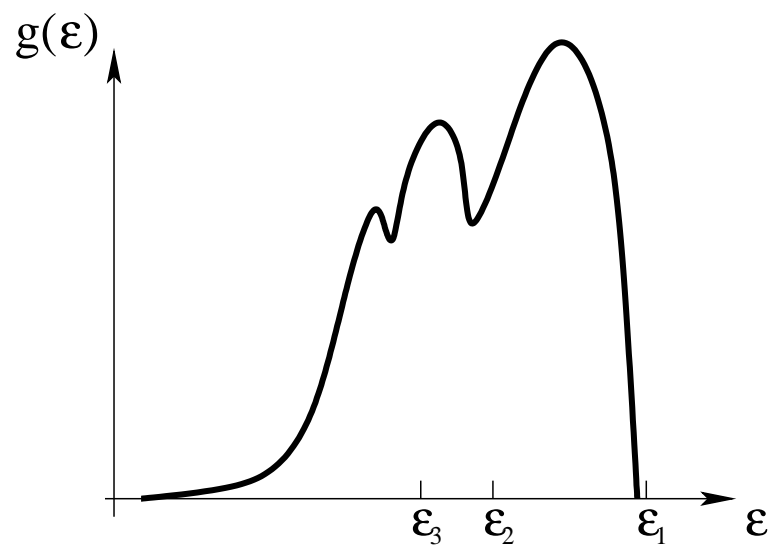


Figura 4.14: Representação esquemática de uma DOS total onde a dispersão das energias de polarização é pequena o suficiente para tornar manifesta a presença de "bandas" associadas a tamanhos de segmentos diferentes. Observe que a dispersão associada aos menores segmentos é maior e que a DOS parcial dos menores segmentos (a área sob os picos individuais) é também maior para os menores segmentos.

zação de segmentos com carga ($+e$). O resultado final é uma simples troca de sinal nas energias. A cauda da distribuição de energias de polarização sempre se entende para o interior do *gap*, tanto no caso dos LUMOs como no caso dos HOMOs.

A mensagem final do trabalho pode ser resumida em um diagrama esquemático para a DOS de filmes poliméricos conjugados contrastado com um diagrama análogo para um sistema molecular, ver Fig. 4.15. No caso molecular a DOS (no caso da molécula ter um HOMO/LUMO bem isolado energeticamente dos demais níveis) apresenta dois picos, que podem ser aproximados por Gaussianas em algumas situações [27], enquanto no caso polimérico a DOS é mais complexa, e é fundamentalmente dependente: (i) das energia dos LUMOs/HOMOs dos segmentos conjugados isolados; (ii) da rigidez da cadeia e (iii) da densidade, de uma forma qualitativamente (mas não quantitativamente) semelhante à vista no nosso modelo.

O sistema polimérico pode ser visto como um mistura molecular heterogênea, a largura total da “banda de condução” é aproximadamente igual a diferença energética entre o LUMO mais energético (correspondente ao menor segmento) e o menos energético (correspondente ao maior segmento), no nosso modelo essa largura é igual a $\varepsilon_1 - \varepsilon_\infty \sim 2,75\text{eV}$. Isso é significativamente maior que as larguras típicas dos sistemas moleculares homogêneos que é da ordem de 100meV .

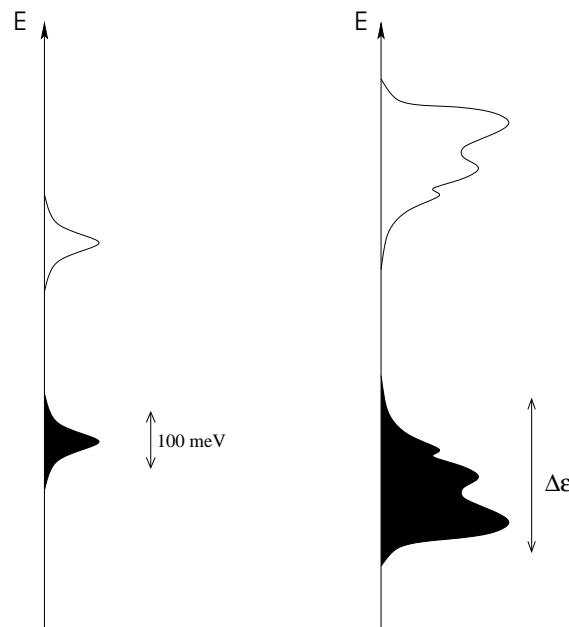


Figura 4.15: Comparação entre DOS de sistemas moleculares (esquerda) e sistemas poliméricos (direita). Em geral se assume uma desordem energética Gaussiana em sistemas moleculares.

Conclusão

Propusemos um modelo extremamente simples para a morfologia de um *melt* de polímeros conjugados que nos permitiu calcular (analiticamente) a distribuição de segmentos, a energia do LUMO dos segmentos e (numericamente) a distribuição de energia de polarização. O nosso modelo é claramente rudimentar, mas pode ser visto como um primeiro passo no caminho de relacionar a DOS e a morfologia.

Chamamos a atenção para a obtenção das expressões analíticas para o comprimento de correlação orientacional ξ e para a distribuição de segmentos $\langle n_q \rangle$, que são resultados inéditos para cadeias com rigidez e com impedimento de passo reverso (IPR) em uma rede cúbica. Também salientamos a correção da expressão de $\langle n_q \rangle$ como vista na comparação com as simulações numéricas, destacando a aplicabilidade da expressão obtida (para cadeias com IPR e sem rigidez) ao caso de cadeias auto-excludentes (SAW) que tem poucos resultados analíticos relacionados.

Este trabalho é o primeiro exemplo de tentativa de relacionar a distribuição de energias de polarização com parâmetros morfológicos do filme polimérico. Modelos atomísticos não conseguem incluir a física da energia de polarização e esta última é central no problema de transporte em sistemas poliméricos.

Apesar de o modelo proposto ser bastante rudimentar e produzir energias de polarização claramente não-físicas, ele permitiu reconhecer três parâmetros físicos dos quais a densidade de estados de um filme polimérico real deve depender, a saber: a distribuição de energias dos segmentos conjugados presentes, a rigidez da cadeia polimérica e a densidade das cadeias poliméricas no filme. O modelo nos permitiu compreender a física relacionada à dependência da DOS nestes três parâmetros morfológicos.

Em uma análise crítica do nosso modelo de rede podemos dizer que ele tem dois pontos

fracos.

O primeiro ponto fraco é permitir cruzamentos inter e intra-cadeias. Isso acarretou em uma distribuição de LUMOs independente da densidade de cadeias no *melt*, algo que não deve corresponder à realidade, pois em um sistema mais denso deve haver uma tendência de alinhamento das cadeias e um desfavorecimento de dobras nas cadeias, consequentemente a distribuição de segmentos no *melt* não deve corresponder à distribuição de segmentos de cadeias isoladas. Esse aspecto tem que ser levado em conta nos trabalhos futuros. Nosso primeiro desafio será gerar, na mesma rede cúbica usada aqui, conformações de cadeias auto-excludentes, Fig. 5.1, ver por exemplo [34, 39]. Um ponto interessante a ser verificado neste caso é se de fato as cadeias se comportam como ideais, $\langle \vec{R}^2 \rangle \sim N$, e se o número médio de q -segmentos, $\langle n_q \rangle$, é significativamente diferente do obtido analiticamente em (2.45).

O segundo ponto fraco é subestimar a distância de maior aproximação dos segmentos, que foi responsável por produzir energias de polarização exageradamente grandes. Nosso segundo desafio é introduzir no modelo interações inter-cadeias e entre cadeias e algum solvente virtual, de modo a impedir a aproximação exagerada entre cadeias no filme. Por exemplo, a morfologia mostrada na Fig. 5.1 não serviria a este propósito.

A parte eletrônica do modelo, com o uso do modelo *tight-binding* de um orbital por sítio, e a descrição elementar da energia de polarização, é realmente muito simplista, mas se justifica em face do modelo de rede usado. Melhorar a descrição eletrônica e manter o modelo de rede nos parece injustificável. O único ponto que nos parece razoável melhorar é obter a polarizabilidade dos segmentos do próprio modelo *tight-binding* usado para obter as energias dos LUMOs.

Dando continuidade ao trabalho pretendemos também investigar como a energia total dos estados localizados é correlacionada espacialmente, visto que, segmentos próximos entre si experimentam uma vizinhança muito parecida. Por fim, para obtermos um entendimento completo sobre a conexão entre morfologia e transporte iremos construir um modelo de transporte por *hopping* para relacionar a mobilidade com a morfologia neste sistema.

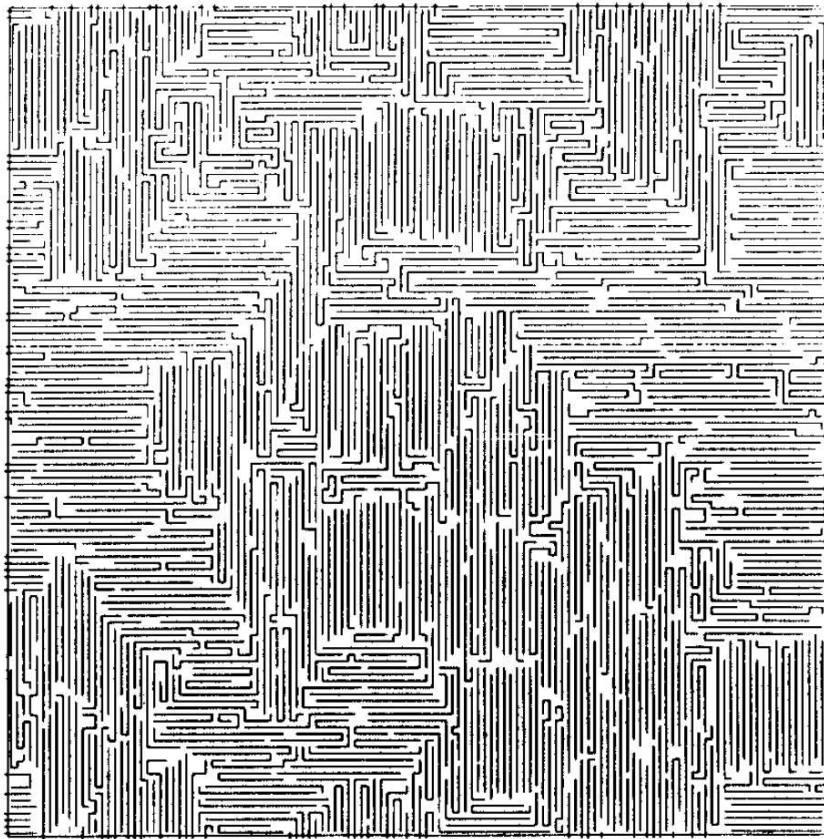


Figura 5.1: *Melt* de cadeias auto-excludentes numa rede quadrada. Figura retirada da referência [34].

Referências Bibliográficas

- [1] M. Doi. *Introduction to Polymer Physics* (Oxford Science, Clarendon Press, Wiley, New York, 1996).
- [2] P. G. de Gennes. *Scaling Concepts in Polymer Physics* (Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1988).
- [3] A. Y. Grosberg e A. R. Khokhlov. *Statistical Physics of Macromolecules* (American Institute of Physics Press, New York, 1994).
- [4] R. Zallen. *The Physics of Amorphous Solids* (Wiley-VCH, 2004).
- [5] W. Barford. *Electronic and Optical Properties of Conjugated Polymers* (International Series of Monographs on Physics, 2008).
- [6] A. J. Heeger, N. S. Saricifti e E. Namdas. *Semiconducting and Metallic Polymers* (Oxford University Press, 2010).
- [7] G. Malliaras e R. Friend. An Organic Electronics Primer. *Physics Today* **58**, 5, 53–58 (2005).
- [8] M. Kemerink, J. K. J. van Duren P. Jonkheijm, W. F. Pasveer, P. M. Koenraad, R. A. J. Janssen, H. W. M. Salemink e J. H. Wolter. Spectroscopic Units in Conjugated Polymers: A Quantum Chemically Founded Concept? *J. Phys. Chem. B* **108**, 6164 (2004).
- [9] B. J. Schwartz. Conjugated Polymers as Molecular Materials: How Chain Conformation and Film Morphology Influence Energy Transfer and Interchain Interactions. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **72**, 54–141 (2003).
- [10] S. T. Sun, I. Nishio, G. Swislow e T. Tanaka. The coil-globule transition: Radius of gyration of polystyrene in cyclohexane. *J. Chem. Phys.* **73**, 5971 (1980).

- [11] T. Nguyen, I. B. Martini, J. Liu e B. J. Schwartz. Controlling Interchain Interactions in Conjugated Polymers: The Effects of Chain Morphology on Exciton-Exciton Annihilation and Aggregation in MEH-PPV Films. *J. Phys. Chem. B* **104**, 237 (2000).
- [12] R. Kline, M. McGehee, E. Kadnikova, J. Liu, J. Fréchet e M. Toney. Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight. *Macromolecules* **38** (2005).
- [13] W. J. D. Beenken e T. Pullerits. Spectroscopic Units in Conjugated Polymers: A Quantum Chemically Founded Concept? *J. Phys. Chem. B* **108**, 6164 (2004).
- [14] V. Rühle, J. Kirkpatrick e D. Andrienko. A multiscale description of charge transport in conjugated oligomers. *J. Chem. Phys.* **132**, 134103 (2010).
- [15] P. Yang, E. Batista, S. Tretiak, A. Saxena, R. Martin e D. Smith. Effect of intramolecular disorder and intermolecular electronic interactions on the electronic structure of poly-p-phenylene vinylene. *Phys. Rev. B* **76**, 241201(R) (2007).
- [16] S. Kilina, P. Yang, E. Batista, S. Tretiak, A. Saxena, R. Martin e D. Smith. Electronic Structure of Self-Assembled Amorphous Polyfluorenes. *ACSNANO* **2**, 7, 1381–1388 (2008).
- [17] N. Vukmirovic e L. Wang. Charge Carrier Motion in Disordered Conjugated Polymers: A Multiscale Ab Initio Study. *Nano Letters* **9**, 3996 (2009).
- [18] M. M. D. Ramos e H. M. G. Correia. Modelling the effects os molecular arrangements in polymer light-emitting diodes. *J. Phys. Condens. Matter* **18**, S429–S438 (2006).
- [19] M. M. D. Ramos e A. M. Stoneham. Mesoscopic modelling of charge evolution in conducting polymers. *Computational Materials Science* **17**, 260–264 (2000).
- [20] H. Bässler. Localized States and Electronic Transport in Single Component Organic solids with Diagonal Disorder. *Phys. Status Solidi B* **107**, 9 (1981).
- [21] E. A. Silinsh. On Mechanism of Charge Carrier Generation in Thin Layers of Molecular Associates. *phys. stat. sol. (a)* **3**, 817 (1970).
- [22] S. V. Novikov, D. H. Dunlap, V. M. Kenkre, P. E. Parris e A. V. Vannikov. Essential Role of Correlations in Governing Charge Transport in Disordered Organic Materials. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 20 (1998).
- [23] S. V. Eakhmanova e E. M. Conwell. Electric-field dependence of mobility in conjugated polymer films. *Appl. Phys. Lett.* **76**, 25 (2000).

- [24] P. E. Parris, V. M. Kenkre e D. H. Dunlap. Nature of Charge Carriers in Disordered Molecular Solids: Are Polarons Compatible with Observations? *Phys. Rev. Lett.* **87**, 12 (2001).
- [25] I. Hulea, H. Brom, A. H. D. Vanmaekelbergh, J.J.Kelly e E. Meulenkaamp. Wide Energy-Window View on the Density of States and Hole Mobility in Poly(p-Phenylene Vinylene). *Phys. Rev. Lett.* **93**, 16, 166601 (2004).
- [26] T. Okachi, T. Nagasae, T. Kobayashi e H. Naito. Determination of localized-state distribution in organic light-emitting diodes by impedance spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.* **94**, 043301 (2009).
- [27] C. Tonezer e J. A. Freire. Density of states and energetic correlation in disordered molecular systems due to induced dipoles. *J.Chem. Phys.* **130**, 134901 (2009).
- [28] J. Flory. *Statistical Mechanics of Chain Molecules* (Interscience, New York, 1969).
- [29] J. Flory. The Configuration of Real Polymer Chains. *J. Chem. Phys.* **17**, 303 (1949).
- [30] H. Benoit, D. Decker, J. Higgins, C.Picot, J. Cotton, B. Farnoux, G. Jannink e R. Ober. Dimensions of a Flexyble Polymer Chain in the Bulk and in Solution. *Nature (Physical Sciences)* **245**, 13 (1973).
- [31] E. Fischer, G. Liese e K. Ibel. Conformation of Polyethylene Molecules in Melt as Revealed by Small-Angle Neutron-Scattering. *Polymer Letter* **13**, 39 (1975).
- [32] R.G.Kirste, W.A.Kruse e K.Ibel. Determination of the conformation of polymers in the amorphous solid state and in concentrated solution by neutron diffraction. *Polymer* **16**, 120 (1975).
- [33] W. J. C. Orr. *Trans. Faraday Soc.* **43**, 12 (1947).
- [34] A. Baumgärtner e K. Binder. Dynamics of entangled polymer melts: A computer simulation. *J. Chem. Phys.* **75**, 6 (1981).
- [35] A. Baumgärtner. Phase transitions of semiflexible lattice polymers. *J. Chem. Phys.* **84**, 3 (1986).
- [36] D.R.Spiegel, P.A.Pincus e A.J.Heeger. Persistence lengths of conjugated polymers in solution: a simple model. *Polymer Communications* **29**, 264 (1988).
- [37] S. T. Smith, A. N. Markevitch, D. A. Romanov, X. Li, R. J. Levis e H. B. Schlegel. Static and Dynamic Polarizabilities of Conjugated Molecules and Their Cations. *J. Chem. Phys. A* **108**, 11063 (2004).

-
- [38] B. S. D. Frenkel. *Understanding molecular simulations: from algorithms to applications* (Academic Press, New York, 1996).
- [39] M. Kotelyanskii, N. J. Wagner e N. J. Wagner. Building Large Amorphous Polymer Structures: Atomistic Simulation of Glassy Polystyrene. *Macromolecules* **29**, 8497 (1996).



Universidade Federal do Paraná
Setor de Ciências Exatas
Departamento de Física

Dissertação de Mestrado

Autor

Joniel Carlos Francisco Alves dos Santos

<>

<http://lattes.cnpq.br/>

Título da Dissertação

“Densidade de estados eletrônicos para polímeros conjugados em um modelo de rede”

Orientador

Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire

<jfreire@fisica.ufpr.br>

<http://lattes.cnpq.br/>

Curso de Pós-graduação em Física

Caixa Postal 19044, CEP 81531-990, Curitiba-PR. Brasil

Fone/Fax: +55-41-33613096 / +55-41-33613418

E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

URL: <http://fisica.ufpr.br/posgrad>

Defesa Realizada em 27/02/2012 - Membros da Banca

Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (orientador - presidente)

Prof. Dr. Jose Arruda de Oliveira Freire (orientador/titular)

Prof. Dr. Wilson Marques Jr. (titular)

Prof. Dr. Rodrigo Jose Ochekoski Mossanek (titular)

Prof. Dr. Miguel Abbate (suplente)

Template L^AT_EX THESIS

THESIS © Copyright 2008-2009. FISUX Group <http://fisica.ufpr.br/fisux/> - <contato@fisux.org>