

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

Jeniffer Fernanda Thuler Vissoto

Rigidez de Conjugação do Poliacetileno

Curitiba - PR

2015

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

Jeniffer Fernanda Thuler Vissoto

Rigidez de Conjugação do Poliacetileno

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

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

Curitiba - PR
2015

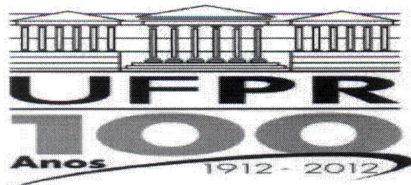
V834r Vissoto, Jeniffer Fernanda Thuler
Rigidez de conjugação do poliacetileno/ Jeniffer Fernanda Thuler Vissoto.
– Curitiba, 2015.
62 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas,
Programa de Pós-graduação em Física, 2015.

Orientador: José Arruda de Oliveira Freire .
Bibliografia: p. 58-62.

1. Polietileno. 2. Estrutura química. 3. Polímeros conjugados. I.
Universidade Federal do Paraná. II.Freire, José Arruda de Oliveira. III. Título.

CDD: 530.413



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

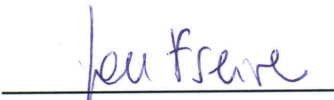
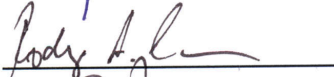
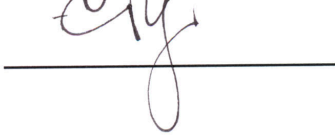
ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

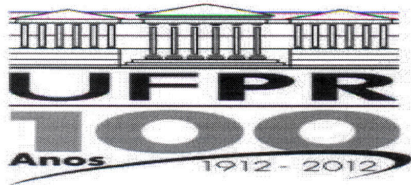
Rigidez de Conjugação do Poliacetileno

ALUNA

JENIFFER FERNANDA THULER VISSOTO

Em sessão pública iniciada às quatorze horas do dia 25 de setembro de 2015, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR a candidata com o conceito global B⁺.

| Banca Examinadora | Assinatura | Conceito |
|--|--|----------|
| Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR) |  | <u>B</u> |
| Prof. Dr. Rodrigo André Caetano (UFPR) |  | <u>B</u> |
| Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego (UFSC) |  | <u>A</u> |



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
SETOR DE CIÊNCIAS EXATAS
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Fone: (41) 3361-3096 Fax: (41) 3361-3418
E-mail: posgrad@fisica.ufpr.br

PARECER

Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado da aluna **JENIFFER FERNANDA THULER VISSOTO**, consideram aprovada a redação final da dissertação, cujo título é: "*Rigidez de Conjugação do Poliacetileno*".

Curitiba, 25 de setembro de 2015.


Banca Examinadora

Assinatura

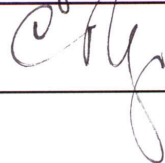
Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR)



Prof. Dr. Rodrigo André Caetano (UFPR)



Prof. Dr. Luis Guilherme de Carvalho Rego (UFSC)



Resumo

Os polímeros conjugados possuem diversas aplicações optoeletrônicas. Como são cadeias moleculares muito longas, sua morfologia possui quebras de conjugação em diferentes pontos da cadeia o que causa uma distribuição de tamanhos de segmentos conjugados.

Prever essa distribuição de tamanhos auxilia em grande medida a determinar as propriedades óticas e de transporte. Com esse intuito, utilizando o polímero conjugado de estrutura mais simples, o Poliacetileno na configuração *trans*, buscamos identificar as quebras de conjugação causadas por torções nas ligações simples (C–C) das cadeias. Para que isso seja possível, realizamos uma simulação de dinâmica molecular para oligômeros de *trans*-Poliacetileno em equilíbrio térmico, isolados, ou seja, ignorando efeitos de vizinhança. Do filme gerado pela simulação extraímos histogramas dos valores de ângulos diedrais da ligação C–C central. Desses histogramas determinamos a probabilidade de quebra de conjugação. Essa probabilidade foi então usada em uma fórmula analítica da distribuição de tamanho de segmentos.

Palavras – chave : Poliacetileno, morfologia, distribuição de segmentos conjugados.

Abstract

The conjugated polymers have many optoelectronic applications. Because the molecular chains are very large its morphology have conjugations breaks in different points of the chain, which causes a distribution of different sizes of conjugated segments.

To Predict the size distribution is very helpful to determine the optical and conduction properties. Using the conjugated polymer with the most simple structure, trans-polyacetylene, we try to identify the conjugations breaksings due to torsions in the simple bonds (C–C). To make this possible, a molecular dynamics simulation was made for isolated, i.e. without considering neighbors effects, trans-polyacetylene oligomers in thermal equilibrium. From the result of the simulations, we extracted histograms of the dihedral angle values of the central bond, C–C. The conjugation breaking probability, determined using the histograms, was used in an analytic form of the segment size distribution.

keywords : Polyacetylene, morphology, distribution conjugated segments.

Aos meus pais, com Amor.

Agradecimentos

À minha família pelo amor incondicional.

Ao meu orientador Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire, pela disponibilidade, motivação, dedicação e muita paciência que teve por mim durante esses dois anos.

À Raphael Tromer, por toda ajuda e aprendizado com as simulações realizadas no GROMACS, sou muito grata a você.

À Danilo Olivier pelo suporte com a utilização do programa MKTOP.

Ao pessoal do meu grupo, em especial o Joniel e o Douglas por todas as conversas e dicas quer sejam elas para o trabalho ou para vida.

Aos meus Professores em especial Carla, Michelle, Olimpio, Dário, Camila, Mauren e Ana pelo incentivo, credibilidade e apoio que me deram o tempo todo.

Aos meus amigos-irmãos: Joice, Nayara, Luiz Gustavo e Adriano por estarem sempre ao meu lado, por não me deixarem desistir, por acreditarem em mim quando eu não acreditei.

Aos meus amigos da pós: Giseli, Ana, Viviane e Jonas. Obrigada pelos momentos de muito estudo, pelas risadas, as vezes, mais de desespero do que felicidade. Conviver com vocês é sensacional.

Ao Victor por sempre assistir aos meus ensaios de apresentações (de todas as que fiz durante o mestrado), por todo apoio, todas as correções...por ser o amor da minha vida.

À todos que de alguma forma estiveram envolvidos com este trabalho.

À CAPES e a Fundação Araucária pelo apoio financeiro.

À Deus pelo dom da vida e a Nossa Senhora do Perpétuo Socorro pela contínua intercessão.

*"[...] Para nomear a mais
poderosa premissa de todas,
temos que levar a diante a ideia
de que tudo [...] pode ser
compreendido a partir do
chacoalhar dos seus átomos"*

R.Feynman, Lectures on
Physics, 1963

Sumário

| | |
|---|--------------|
| Lista de ilustrações | xiii |
| Lista de tabelas | xviii |
| 1 Introdução | 1 |
| 1.1 Uma Breve História dos Polímeros | 1 |
| 1.2 Polímeros Conjugados | 2 |
| 1.2.1 Quebra de Conjugação | 8 |
| 1.3 A distribuição de tamanhos dos segmentos conjugados | 11 |
| 1.4 Objetivo e Método | 16 |
| 2 Adaptação da Distribuição de Segmentos de um Polímero em Rede para um Polímero Real. | 18 |
| 2.1 A distribuição de segmentos de um polímero ideal em rede. | 18 |
| 2.2 Adaptação do resultado para um polímero conjugado real. | 19 |
| 2.2.1 <i>Coarse Graining</i> | 21 |
| 2.2.2 O ângulo crítico de torção diedral | 25 |
| 2.2.3 O uso da Dinâmica Molecular para obter a rigidez do polímero em rede. | 28 |
| 3 A Escolha dos Parâmetros da Dinâmica Molecular | 30 |
| 3.1 A Dinâmica Molecular (MD) | 30 |
| 3.2 Parâmetros de uma Simulação por MD | 32 |
| 3.2.1 Campo de força | 32 |
| 3.2.2 Ensembles | 39 |
| 3.2.3 Passo de tempo dt da simulação | 40 |
| 4 Rigidez de conjugação obtida das simulações de MD | 43 |
| 4.1 A densidade de probabilidade do ângulo diedral central | 43 |
| 4.2 Os Potenciais Efetivos de Torção Diedral | 47 |
| 4.3 A rigidez de conjugação do polímero em rede | 50 |
| 4.4 Aplicação – O Espectro de Absorção do PPV | 52 |
| 5 O Método, Análise Crítica, Conclusão | 55 |
| 5.1 Os passos principais do método | 55 |
| 5.2 Análise Crítica | 55 |
| 5.3 Conclusão | 56 |

| | |
|--------------------------------------|-----------|
| 6 Trabalhos futuros | 57 |
| Referências | 58 |

Lista de ilustrações

| | |
|---|----|
| Figura 1 – Em (a) representação das ligações σ e π formadas a partir da ligação de dois átomos de carbono com quatro átomos de hidrogênio completando o restante das ligações, ilustração retirada da referência [6] ; em (b) Representação do diagrama de energia de orbitais moleculares de dois átomos de carbono com hibridização sp^2 , ilustração retirada da referência [7]. | 3 |
| Figura 2 – Ilustração dos diferentes tipos de polímeros conjugados. Figura extraída da referência [6]. | 4 |
| Figura 3 – Ilustração do espectro <i>tight-binding</i> de uma cadeia de 12 átomos, com um orbital por sítio, calculada como explicado no texto. Em (a) cadeia não dimerizada e em (b) cadeia dimerizada. | 5 |
| Figura 4 – HOMO e LUMO de uma cadeia regular dimerizada de 12 átomos. | 6 |
| Figura 5 – Estrutura de bandas de uma cadeia de trans-PA, obtida através de método <i>ab initio</i> . A elipse vermelha destaca auto energias cujos auto estados contém uma significativa mistura de orbitais atômicos sp^2 e p_z . A elipse azul destaca auto energias cujos auto estados são combinação linear de orbitais atômicos p_z apenas. A figura foi retirada da Referência [13] e adaptada. | 7 |
| Figura 6 – Ilustração de diferentes mecanismos de quebra de conjugação. Em (a) quebra por torção na ligação σ ; (b) dobra da cadeia polimérica; (c) formação de orbital sp^3 ; (d) duas cadeias distintas unidas por orbitais sp^3 ou sp^2 ; (e) adição de um átomo de oxigênio, nesse caso o oxigênio é visto como uma impureza na molécula. As figuras foram retiradas da referência [14] e adptada. | 8 |
| Figura 7 – Ilustração do espectro <i>tight-binding</i> de uma cadeia de 12 átomos, com um orbital por sítio. Em (a) cadeia dimerizada sem quebra de conjugação e em (c) cadeia dimerizada com quebra de conjugação na ligação simples entre os átomos 4 e 5. Em (b) e (d) são mostrados os níveis para cadeias dimerizadas de 4 e 8 átomos. | 9 |
| Figura 8 – HOMO e LUMO de uma cadeia dimerizada de 12 átomos com uma quebra de conjugação na ligação σ entre os átomos 4 e 5. | 10 |
| Figura 9 – HOMO–1 e o LUMO+1 da mesma cadeia da Figura 8. | 10 |

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 10 | – Orbitais moleculares de um oligômero de politiofeno. Em (a) LUMO do oligômero sem nenhuma quebra de conjugação; em (b) LUMO e LUMO+1 do oligômero com uma quebra de conjugação. As figuras foram retiradas da referência [15]. | 11 |
| Figura 11 | – Estruturas cristalinas, amorfas e semi-cristalinas, retiradas da Referência [16] | 12 |
| Figura 12 | – Ilustração de uma cadeia polimérica com segmentos conjugados com quebra de conjugação, retiradas da Referência [6]. | 12 |
| Figura 13 | – Seção de choque de absorção de oligômeros de PPV de diferentes tamanhos calculado por método <i>ab initio</i> , retirado da Referência [17]. . . | 13 |
| Figura 14 | – Espectro de absorção de filmes de P3HT obtidos a partir de solução com clorofórmio e isodureno. As curvas pretas sólidas são o resultado experimental, a curva azul é a parte devida aos cristalitos presentes e a curva vermelha é a parte devida à fase amorfa do filme. As curvas vermelha e azul somadas resultam na curva preta sólida. A curva preta tracejada corresponde ao espectro de absorção do P3HT em solução, cuja semelhança com o espectro da fase amorfa do filme (curva vermelha) indica que a distribuição de tamanhos dos segmentos conjugados desses dois sistemas é semelhante. Retirado da Referência [18] e modificada. | 14 |
| Figura 15 | – Níveis de energia de oligômeros de polipirrol, polifurano e politiofeno de diferentes tamanhos (de um a seis meros) calculados por método <i>ab initio</i> . A linha tracejada é o nível de Fermi, o nível imediatamente acima é o LUMO e o imediatamente abaixo é o HOMO. Retirado da Referência [19]. | 15 |
| Figura 16 | – Distribuição de tamanhos de segmentos conjugados do MEH-PPV obtida de uma simulação de dinâmica molecular. Os dois conjuntos de pontos se referem a dois campos de força diferentes. A distribuição é exponencial. Retirado da Referência [20] e adaptado. | 16 |
| Figura 17 | – Polímero em rede de $N = 9$ segmentos com $n_1 = 5$ e $n_2 = 2$. O número de torções é $T = 6$ | 19 |
| Figura 18 | – Distribuição de segmentos de uma cadeia com $N = 20$ segmentos para três diferentes parâmetros de rigidez, $p = 0, 1$ (cadeia flexível), $p = 0, 4$ e $p = 0, 8$ (cadeia rígida) | 20 |

| | | |
|-----------|--|----|
| Figura 19 | – Várias morfologias específicas do polímero real (aqui representado pelo poliacetileno) são mapeadas em uma única morfologia em rede. As várias morfologias têm em comum o fato de que as torções diedrais entre os carbonos 2 – 3, 4 – 5 e 10 – 11 quebram a conjugação e todas as demais torções diedrais não quebram. Os comprimentos das ligações $C - H$, $C - C$ e $C = C$ podem ser quaisquer. | 21 |
| Figura 20 | – Exemplos de conjunto de átomos que são mapeados em segmentos de um polímero em rede para diferentes tipos de polímeros. No caso do PPV há dois tipos de segmentos | 23 |
| Figura 21 | – Ilustração de como o valor do ângulo diedral da ligação $C - C$ determina a direção do segmento posterior a um dado segmento na rede quadrada. | 24 |
| Figura 22 | – Ilustração de como o alinhamento dos orbitais p_z dos carbonos que formam a ligação $C - C$ no diedro formado por $C = C - C = C$ é afetado por uma rotação diedral (ao longo da ligação $C - C$). | 25 |
| Figura 23 | – A distribuição de densidades de probabilidade eletrônica para os HOMO de sete cadeias dimerizadas de 12 sítios. Os valores de $t_D = 3,65$ eV para as ligações "duplas" e $t_S = 2,75$ eV para as ligações "simples" foram usados em todas as cadeias. Apenas a ligação "simples" entre os sítios 4 e 5 teve valores obtidos por meio da Equação (2.7) usando sete diferentes valores de θ . A razão entre a probabilidade de encontrar o elétron em algum sítio à esquerda e em algum sítio à direita da "torção" é mostrada no inset. | 26 |
| Figura 24 | – Nova versão da Figura 21 após o reconhecimento de que uma torção de 180° não deve causar quebra de conjugação. | 27 |
| Figura 25 | – Mudanças conformacionais para diferentes intervalos de tempo, obtidos através de MD para o poliacetileno. Em (a) 10 ps; (b) 35 ps; (c) 70 ps; (d) 105 ps; (e) 140 ps; (f) 175 ps. | 31 |
| Figura 26 | – Ilustrações de alguns componentes do campo de forças. (a) os comprimentos das ligações; (b) os ângulos das ligações; (c) os ângulos diedrais ou de torção; (d) a inversão; (e) interações não-ligadas (Coulombiana e de Lennard-Jones). | 33 |
| Figura 27 | – Ângulo diedral definido por três vetores b_1, b_2 e b_3 representando as ligações entre quatro átomos. O ângulo φ representa o ângulo formado pelos planos e representa-se os casos particulares $\varphi = 0^\circ$ que corresponde a cis-PA e $\varphi = 180^\circ$ que corresponde a trans-PA. Os vetores são coplanares nesses casos. | 35 |
| Figura 28 | – Potencial de torção de diferentes oligômeros de trans-PA $C_{2n}H_{2n+2}$. Figura retirada da Referência [35] | 36 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 29 | – Gráfico da energia potencial em função do ângulo diedral central da cadeia, para o oligômero C_4H_6 , C_8H_{10} , $C_{12}H_{14}$ do trans-PA obtida com 4 diferentes campos de força. | 37 |
| Figura 30 | – Gráfico da energia potencial em função do ângulo diedral central da cadeia, considerando as oligômeros C_4H_6 (verde), C_8H_{10} (roxo) e $C_{12}H_{14}$ (azul) do trans-PA, obtida com o campo de forças UFF* (linha) comparada com os resultados do artigo [35] (pontos). | 38 |
| Figura 31 | – Ilustração da célula de simulação central sendo replicada de modo produzir condições de contorno periódicas. R_c é o raio de corte das interações não-ligadas e L é o lado da célula cúbica. Tomamos $R_c=L$ nos nossos cálculos | 39 |
| Figura 32 | – Ilustração de alguns modos vibracionais da tabela 3. São mostradas as posições atômicas em dois instantes de tempo diferentes. Em (a) Molécula de C_3H_6 em equilíbrio; (b) Ilustração do modo normal 15, o modo mais rápido envolvendo vibrações que ocorrem nas ligações C–C. Ilustração dos modos que envolvem as ligações C–H. (c) modo normal 16; (d) modo normal 17; (e) modo normal 18; (f) modo normal 19; (g) modo normal 20 e (h) modo normal 21. | 42 |
| Figura 33 | – Ilustração da numeração ordenada dos carbonos e hidrogênios dos quatro oligômeros de poliacetileno simulados. O retângulo vermelho destaca os átomos envolvidos no diedro analisado e a linha tracejada mostra onde ocorre a quebra de conjugação por torção. Em (a) temos a oligômero de $C_{12}H_{14}$, em (b) $C_{16}H_{18}$, em (c) $C_{20}H_{22}$ e em (d) $C_{24}H_{26}$ | 44 |
| Figura 34 | – Densidade de probabilidade para o ângulo diedral central dos oligômeros $C_{12}H_{14}$; $C_{16}H_{18}$; $C_{20}H_{22}$ e $C_{24}H_{26}$. Nas temperaturas 300 K, 600 K e 900 K. | 45 |
| Figura 35 | – Distribuição dos ângulos diedrais centrais dos três oligômeros maiores em três temperaturas diferentes. Observe a convergência na distribuição do $C_{24}H_{26}$ | 46 |
| Figura 36 | – Potencial efetivo de torção do diedro central dos oligômeros $C_{12}H_{14}$; $C_{16}H_{18}$; $C_{20}H_{22}$ e $C_{24}H_{26}$. Em duas diferentes temperaturas comparado com o potencial de torção de cadeia rígida da Figura 29(c). Para auxiliar na leitura do gráfico, mostramos a energia kT_{600K} (barra verde) e kT_{900K} (barra vermelha). | 47 |
| Figura 37 | – Potencial efetivo de torção do diedro central dos oligômeros $C_{12}H_{14}$, $C_{16}H_{18}$, $C_{20}H_{22}$ e $C_{24}H_{26}$, a 600K comparado com o potencial de torção de cadeia rígida da Figura 29(c). Vê-se uma convergência com o aumento do tamanho do oligômero. | 49 |

| | | |
|-----------|---|----|
| Figura 38 | – Densidade de probabilidade do ângulo diedral central do oligômero $C_{24}H_{26}$. Para se obter o parâmetro de rigidez p integramos a densidade de probabilidade na faixa de ângulos (destacada em vermelho) onde se considerou que a conjugação era preservada. A faixa de ângulos depende do ângulo crítico de torção diedral φ_0 | 50 |
| Figura 39 | – Rigidez de conjugação contra o ângulo crítico de torção diedral φ_0 que preserva a conjugação, obtida usando a Equação (2.9), a densidade de probabilidade de ângulo diedral da Figura 34 e tomando a faixa de ângulos diedrais que preservam a conjugação como sendo $\Delta\varphi = [-\varphi_0, \varphi_0] \cup [180^\circ - \varphi_0, 180^\circ + \varphi_0]$ | 51 |
| Figura 40 | – Distribuição de segmentos conjugados do oligômero $C_{24}H_{26}$ do PA prevista pela fórmula (2.1) (admitindo $N=20$) e supondo que $\varphi_0 = 30^\circ$ é o ângulo crítico de torção diedral que quebra a conjugação no PA. | 52 |
| Figura 41 | – Seção de choque de FA por cadeia de um filme amorfo de PPV obtida usando (4.3), n_q da Equação (2.1) (admitindo $N = 20$) e o espectro de FA dos oligômeros da Figura 13. As cinco curvas correspondem a diferentes possíveis valores da rigidez p usada na Equação (2.1). | 53 |
| Figura 42 | – Espectro de foto-absorção (curva azul) e fotoluminescência (curva preta tracejada) de um filme de PPV. Os pontos vermelhos identificam a provável contribuição da fase amorfa para o espectro de foto-absorção. Adaptada da Referência [42]. | 54 |

Lista de tabelas

| | |
|--|----|
| Tabela 1 – Alguns programas que realizam cálculos de MD com seus respectivos campos de forças. | 30 |
| Tabela 2 – Informações sobre a caixa de simulação para oligômeros de trans-PA. . | 40 |
| Tabela 3 – Tabela contendo modos normais de vibração e períodos do oligômero C_3H_6 | 41 |

1 Introdução

1.1 Uma Breve História dos Polímeros

A palavra polímero origina-se do grego: *poli* (muitos, vários) e *mero* (puras, sem mistura, simples estruturas). Também conhecidos como macromoléculas devido à sua alta massa molecular, os polímeros formam uma grande classe de materiais constituídos pelas junções de pequenas moléculas, ligadas por ligação covalente.

A ciência dos polímeros é um campo vasto que inclui muitos tipos de materiais, tais como elastômeros, plásticos e fibras. Em casos mais específicos, podem ser aplicados em optoeletrônica como: *OLED'S* (diodos emissores de luz orgânico - do inglês *organic light-emitting diode*) e células solares [1][2][3].

Os polímeros naturais, materiais como resinas, graxas e látex, são utilizados desde a antiguidade pelos egípcios e romanos, entretanto não havia um conhecimento claro sobre as propriedades desses materiais.

Somente mais tarde, de uma maneira quase acidental, no ano de 1839, o americano Charles Goodyear conseguiu produzir a vulcanização ¹ da borracha natural por aquecimento com o enxofre, procedimento que deu à borracha elasticidade e durabilidade. Em 1845 o químico alemão Christian Schönbien, utilizando o algodão com ácido nítrico conseguiu produzir o primeiro polímero semi-sintético (nitrocelulose), esse procedimento em 1846 foi patenteado pelo inglês Alexander Parker. Já no século XX, em 1912, Lord Baekaland produziu o primeiro polímero sintético utilizando a reação entre o fenol e formaldeído.

Em 1920, o alemão Hermann Staudinger, foi o primeiro a sugerir que os polímeros eram macromoléculas, e que foi muito questionado na época. Entretanto, em 1953, Staudinger recebeu o Nobel em Química em reconhecimento aos seus trabalhos.[1]

Em 1929 o norte-americano Wallace H. Carothers, empregado na empresa DuPont estudou a síntese de poliésteres alifáticos e de poliamidas que em 1935 passaram a ser chamadas de náilon. Anos depois, a empresa DuPont, em 1938, anuncia o desenvolvimento de fibras têxteis que substituíram a seda natural. Essa fibra de náilon também foi utilizada para confeccionar paraquedas para os soldados americanos durante a segunda guerra mundial. Foi durante esse período que os alemães desenvolveram a borracha sintética e os ingleses o polietileno, pois, pela ocorrência da guerra, houve um grande interesse em materiais poliméricos principalmente pela escassez de materiais naturais devido ao fechamento das fronteiras.

¹ Nesse processo se produz a interligação das cadeias poliméricas. O termo vulcanização é muitas vezes utilizado para descrever ligações do tipo *cross-linking* em elastômeros.

Em 1937 o professor J.P. Flory aceita o convite da DuPont e lá realiza diversas pesquisas relacionadas à polimerização e à viscosidade de polímeros em solução entre outras. Em reconhecimento aos seus trabalhos, em 1974 ele recebeu o prêmio Nobel de Química. Em 1938 o americano Roy J. Plunkett descobriu o Teflon (politetrafluoretileno), um material sólido, ceroso, com propriedades resistentes à corrosão, superfície de baixa fricção, além de ser resistente ao calor.

Em 1946 J. R. Whinfield descobre o PET (politereftalato de etileno). Em 1947 O. Bayer conseguiu sintetizar o poliuretano elastomérico que foi importante para o entendimento da morfologia de borrachas termoplásticas. Em 1950 Karl Ziegler desenvolveu catalizadores orgânicos. Giulio Natta, no mesmo ano, produziu polipropileno isostático. Por conseguirem produzir um novo plástico sólido, em reconhecimento ao trabalho Karl e Giulio dividiram o Nobel de Química em 1963.

Em 1977 Heideki Shirakawa, Alan G. MacDiarmid e Alan Hegger trabalhando em conjunto, descobriram os polímeros condutores através do processo de dopagem do poliacetileno. Em reconhecimento ao seu trabalho, dividiram o Nobel de Química de 2000 [4][2][5].

Ao todo a ciência dos polímeros foi contemplada com seis prêmios Nobel de Química (1953-Hermann Staudinger, 1963-Giulio Natta e Karl Ziegler, 1974-Paul J. Flory, 2000-Alan G. MacDiarmid; Alan J. Hegger e Hideki Shirakawa, 2002-John B. Fenn Kōichitanaka e Kurt Wüthrich e em 2005-Robert H. Grubbs; Richard R. Schrock e Yves Chauvin) e um de Física (1991-Pierre Gilles de Gennes) que ressaltam a importância das macromoléculas em diferentes aplicações.

1.2 Polímeros Conjugados

Os polímeros conjugados são cadeias poliméricas que alternam ligações simples e duplas entre carbonos. A alternância das ligações resulta em elétrons deslocalizados ao longo da cadeia polimérica. Nos átomos de carbono desse polímero, ocorrem hibridizações do tipo sp^2 , criando orbitais atômicos contendo uma mistura de um orbital atômico do tipo s com dois orbitais atômicos do tipo p . A superposição frontal de dois orbitais sp^2 dá origem ao que chamamos de ligação σ . Entretanto, as hibridizações sp^2 fazem com que reste um elétron, por átomo de carbono, ocupando o orbital p_z . Esses orbitais, quando sobrepostos lateralmente, dão origem ao que chamamos de ligações π . Na Figura 1 (a), são mostradas as ligações σ e π de uma molécula de C_2H_4 . A maior sobreposição dos orbitais atômicos sp^2 na ligação σ leva a um maior deslocamento energético dos orbitais moleculares em relação ao orbital atômico de origem. No caso dos orbitais atômicos p_z , a sobreposição é mais modesta, o que faz com que os orbitais moleculares correspondentes sejam menos deslocados energeticamente, veja Figura 1(b).

Existem vários tipos de polímeros conjugados, na Figura 2 mostramos os principais

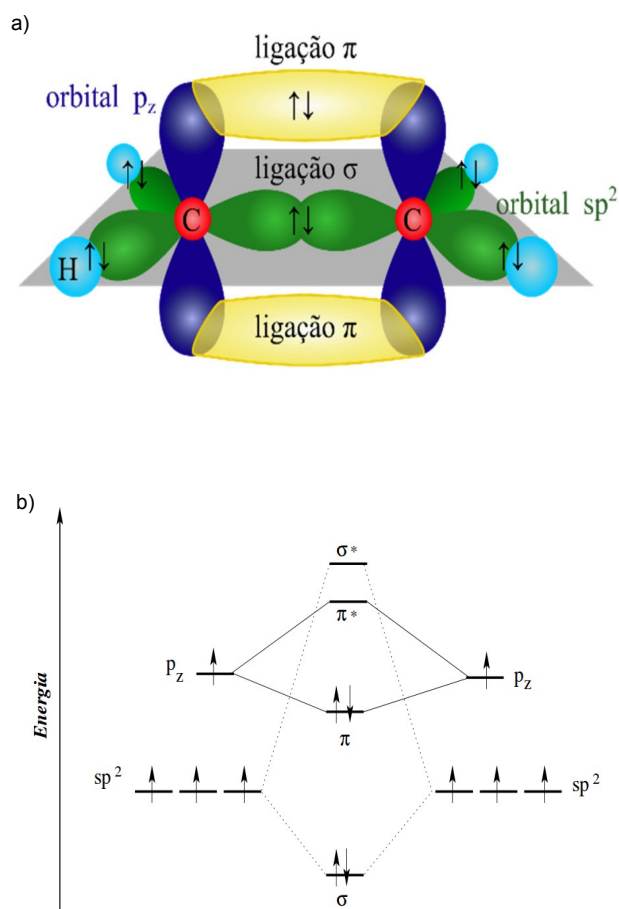


Figura 1 – Em (a) representação das ligações σ e π formadas a partir da ligação de dois átomos de carbono com quatro átomos de hidrogênio completando o restante das ligações, ilustração retirada da referência [6] ; em (b) Representação do diagrama de energia de orbitais moleculares de dois átomos de carbono com hibridização sp^2 , ilustração retirada da referência [7].

polímeros usados em aplicações optoeletrônicas. Nessa dissertação focaremos no Poliacetileno (PA), na configuração trans (trans-PA).

No caso de uma cadeia conjugada com N átomos de carbono, os N orbitais atômicos p_z formam duas bandas com N estados cada, separadas por um *gap* de energia (tipicamente na faixa de 1,5 eV a 2,5 eV). Essas duas bandas contém os estados de fronteira (os mais próximos do nível de Fermi, responsáveis pelas propriedades ópticas e de transporte) do polímero conjugado e dão uma característica semicondutora aos polímeros conjugados. A causa da formação de duas bandas ao invés de uma única banda, que daria características metálicas a todo polímero conjugado, é a dimerização, o encurtamento de uma das ligações carbono-carbono em relação à ligação seguinte. Por exemplo, no poliacetileno a ligação dupla mede 1,35Å enquanto a ligação simples mede 1,46Å[8][9], o que faz com que a integral de transferência entre os orbitais p_z seja mais negativa na ligação dupla que na simples (no poliacetileno $t_D \sim -3,7$ eV e $t_S \sim -2,8$ eV[10]).

O modelo mais simples para os orbitais moleculares do tipo π é um modelo *tight-*

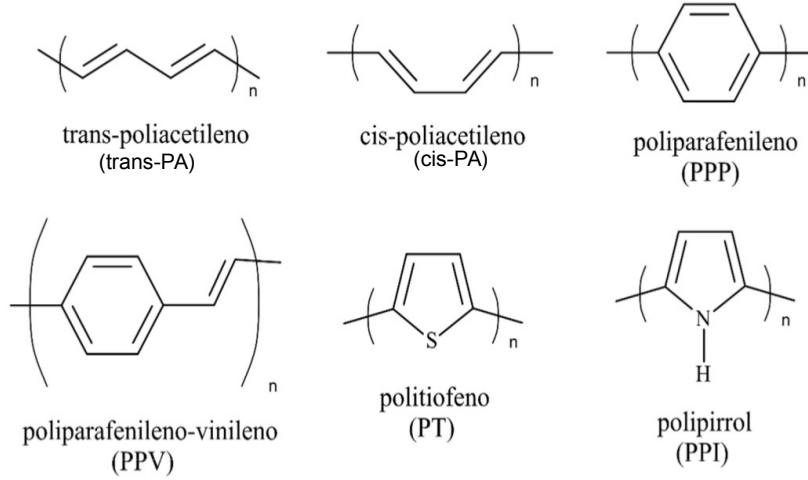


Figura 2 – Ilustração dos diferentes tipos de polímeros conjugados. Figura extraída da referência [6].

binding que inclui um único orbital atômico p_z por átomo de carbono. Os estados moleculares são expressos como uma combinação linear desses orbitais atômicos,

$$|\psi\rangle = \sum_n c_n |n\rangle, \quad (1.1)$$

onde $|n\rangle$ representa o orbital atômico p_z no carbono n .

As integrais de transferência são os elementos de matriz do Hamiltoniano eletrônico entre esses estados. O valor dessa integral é negativo (ela tem sua origem no potencial Coulombiano atrativo dos núcleos) e é tão maior quanto mais próximos os átomos de Carbono estão

$$\langle n|H|n \pm 1\rangle = H_{n,n\pm 1} = \begin{cases} t_D, & \text{dupla,} \\ t_S & \text{simples.} \end{cases}$$

O termo diagonal, $\langle n|H|n\rangle = H_{n,n}$ é igual à energia do orbital atômico p_z do átomo isolado, E_p .

Se definimos a integral de sobreposição entre orbitais p_z vizinhos como $S_{n,n\pm 1} = \langle n|n\pm 1\rangle$, obtemos a seguinte equação de autovalor para o espectro do Hamiltoniano

$$\sum_n H_{m,n} c_n = E \sum_n S_{m,n} c_n. \quad (1.2)$$

Na Figura 3 mostramos o espectro *tight-binding* de uma cadeia de 12 átomos, com um orbital por sítio representando o orbital p_z . Para obter esse espectro ignoramos a matriz de sobreposição, isto é $S_{m,n} = \delta_{m,n}$, e tomamos a energia de referência $E_p = H_{n,n} = 0$. Na Figura 3(a) mostramos o caso sem dimerização (todas as integrais de transferência iguais

a $-3,2$ eV) e na Figura 3(b) o caso com dimerização (usando os valores das integrais de transferência do PA). No estado fundamental preenchemos esses níveis com 12 elétrons (levando em conta a dupla ocupação de cada nível por conta do spin). A separação energética entre o HOMO (último orbital ocupado, do inglês *highest occupied molecular orbital*) e o LUMO (primeiro orbital vazio, do inglês *lowest unoccupied molecular orbital*) é significativamente maior no segundo caso. O HOMO e os níveis abaixo dele formam uma banda de valência e o LUMO e os níveis acima dele formam uma banda de condução. Pode ser mostrado que no limite de uma cadeia infinita, o *gap* energético entre a banda de valência e a banda de condução da cadeia *tight-binding* é igual a $|t_D - t_S|$.

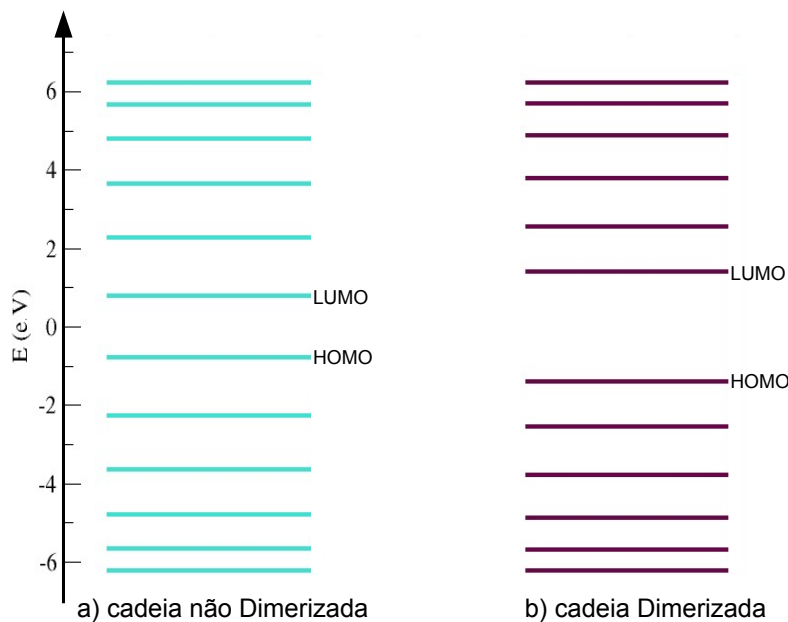


Figura 3 – Ilustração do espectro *tight-binding* de uma cadeia de 12 átomos, com um orbital por sítio, calculada como explicado no texto. Em (a) cadeia não dimerizada e em (b) cadeia dimerizada.

Na Figura 4 mostramos o gráfico de $|\psi(x)|^2$ para o HOMO e o LUMO da cadeia dimerizada. Para fins dessa ilustração supusemos orbitais atômicos de forma gaussiana. A destacar o fato dos estados ocuparem a cadeia inteira (HOMO e LUMO são estendidos) e o fato do HOMO ter mais peso nas ligações duplas que nas simples, enquanto o LUMO tem mais peso nas simples que nas duplas.

O polímero conjugado de estrutura mais simples é o PA. O PA foi o primeiro polímero tornado condutor (descoberta do processo de dopagem). De maneira acidental, sua descoberta aconteceu quando um dos alunos de Shirakawa, na tentativa de sintetizar o PA, obteve uma fina película escura de brilho metálico, parecida com uma folha de alumínio. Revendo o processo que utilizou para realizar a síntese, o aluno percebeu que havia utilizado uma quantidade mil vezes maior de uma mistura catalítica. Shirakawa guardou aquele filme pois percebeu que ele possuía características até então desconhecidas. Tempo depois, Shirakawa começou um trabalho em colaboração com os professores MacDiarmid e Heger e assim, em 1977, após dopar o PA com iodo, aquele filme parecido com uma folha

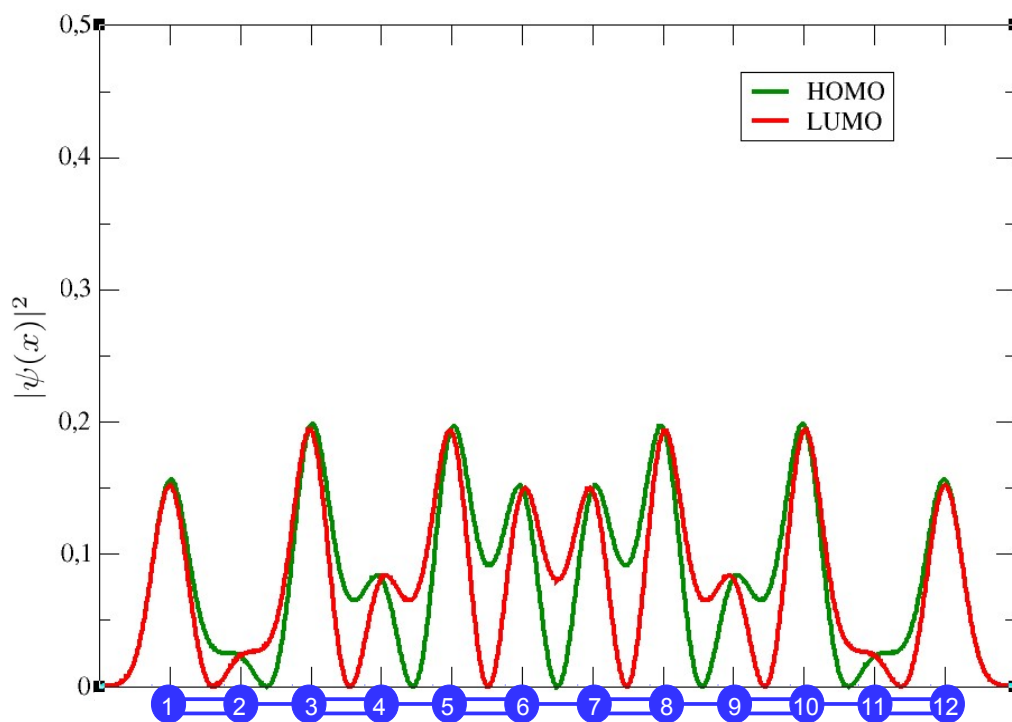


Figura 4 – HOMO e LUMO de uma cadeia regular dimerizada de 12 átomos.

metálica descoberto pelo aluno de Shirakawa tornou-se uma folha metálica dourada, onde a condutividade era sensivelmente aumentada. Em reconhecimento a essa descoberta, Shirakawa, Hegger e MacDiarmid dividiram o Nobel de Química em 2000 [11][12].

Na Figura 5, retirada da referência [13], mostramos a estrutura de bandas de uma única cadeia de trans-PA, obtida pelo método *ab initio*. É visível a ocorrência de uma pequena sobreposição (elipse vermelha) nas bandas oriundas dos orbitais atômicos sp^2 com bandas oriundas dos orbitais atômicos p_z identificados pelo símbolo π . Entretanto, nos níveis de fronteira (elipse azul), as bandas são compostas puramente de orbitais do tipo p_z .

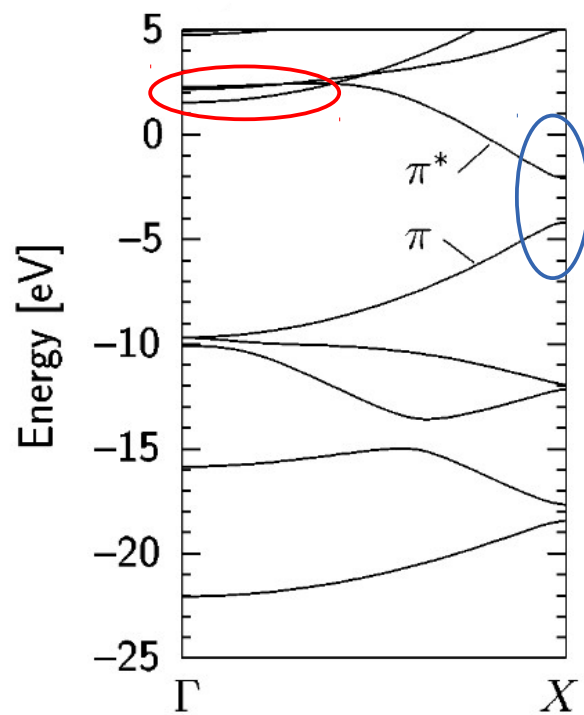


Figura 5 – Estrutura de bandas de uma cadeia de trans-PA, obtida através de método *ab initio*. A elipse vermelha destaca auto energias cujos auto estados contém uma significativa mistura de orbitais atômicos sp^2 e p_z . A elipse azul destaca auto energias cujos auto estados são combinação linear de orbitais atômicos p_z apenas. A figura foi retirada da Referência [13] e adaptada.

1.2.1 Quebra de Conjugação

Dificilmente se consegue produzir um filme de polímeros conjugados em estado cristalino, com as cadeias poliméricas perfeitamente alinhadas. Invariavelmente cadeias muito longas resultam em estruturas desordenadas, fazendo com que ocorram quebras de conjugação. A quebra de conjugação acontece quando o orbital molecular π não se estende por toda a cadeia, dando origem a estados eletrônicos espacialmente desconexos. Geralmente a quebra de conjugação é causada por torções na ligação σ , Figura 6(a), mas há outras possibilidades, tais como a cadeia polimérica lentamente se dobrar, Figura 6(b); a ocorrência de uma hibridização sp^3 no meio da cadeia, Figura 6(c); quando duas cadeias se unem por um orbital sp^2 ou sp^3 , Figura 6(d) ou ainda por impurezas que se unem às cadeias [14], Figura 6(e).

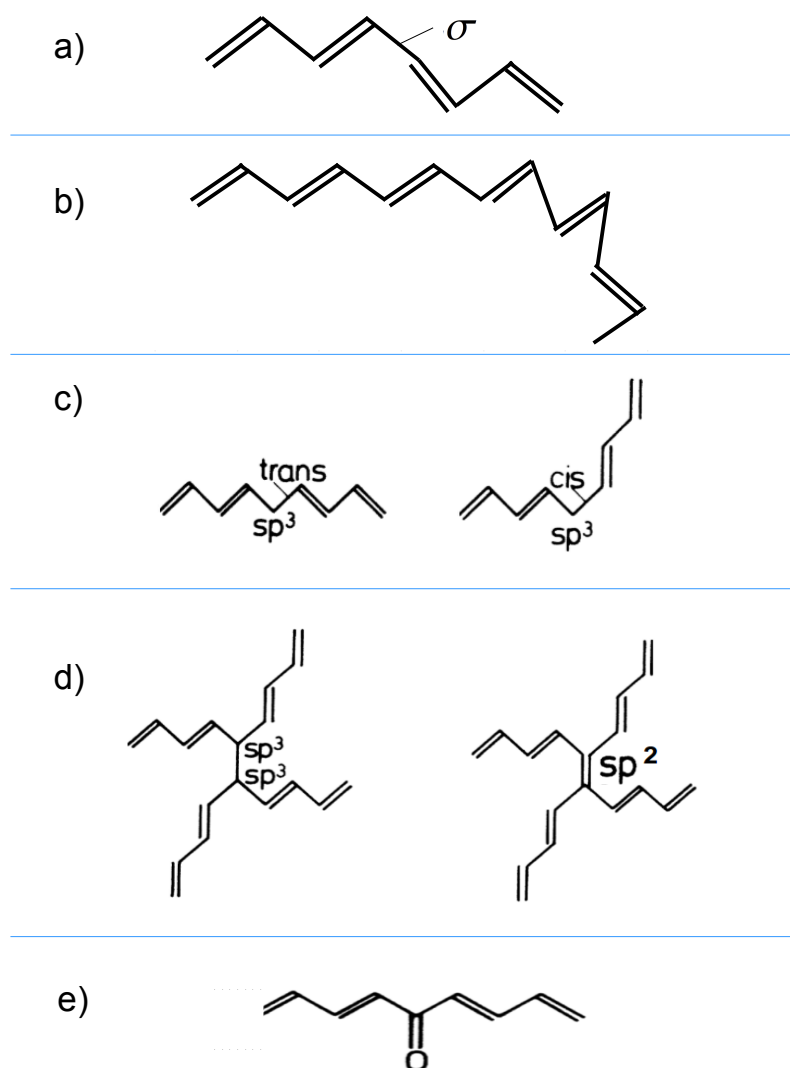


Figura 6 – Ilustração de diferentes mecanismos de quebra de conjugação. Em (a) quebra por torção na ligação σ ; (b) dobra da cadeia polimérica; (c) formação de orbital sp^3 ; (d) duas cadeias distintas unidas por orbitais sp^3 ou sp^2 ; (e) adição de um átomo de oxigênio, nesse caso o oxigênio é visto como uma impureza na molécula. As figuras foram retiradas da referência [14] e adaptada.

O mecanismo de quebra de conjugação ocasionado pela torção da ligação σ , Figura 6(a), acontece devido ao desalinhamento dos orbitais p_z dos carbonos que dividem a ligação. O desalinhamento leva a uma redução do valor da integral de transferência entre os orbitais p_z . Para ilustrar o efeito, mostramos na Figura 7(c) o espectro *tight-binding* de uma cadeia dimerizada de 12 átomos, semelhante à considerada nas Figuras 3 e 4, porém tomando a integral de transferência entre os carbonos 4 e 5 como sendo $t'_S = -0.84$ eV (as demais integrais de transferência têm os mesmos valores usados nas Figuras 3 e 4). A mudança no espectro não é muito significativa em relação ao caso da cadeia dimerizada regular, Figura 7(a). Porém, quando se compara o espectro 7(c) com os espectros de cadeias dimerizadas de 4 e 8 átomos, Figuras 7 (b) e 7(d), fica evidente que o primeiro caso é quase idêntica à justaposição dos espectros dos dois últimos casos, podendo-se reconhecer claramente no espectro da cadeia com quebra de conjugação os níveis associados ao segmento de 4 átomos e os associados ao segmento de 8 átomos.

Na Figura 8 mostramos o HOMO e o LUMO da cadeia dimerizada com a quebra de conjugação. Comparando com o HOMO e LUMO da cadeia dimerizada regular, Figura 4, é evidente a localização dos estados na porção regular maior da cadeia. Na Figura 9 mostramos o HOMO-1 e o LUMO+1 da cadeia dimerizada com a quebra. Nesses estados a localização ocorre na porção regular menor da cadeia. Esses dois fatos são inteiramente consistentes com a identificação dos níveis HOMO e LUMO com níveis da porção maior da cadeia e dos níveis HOMO-1 e LUMO+1 com níveis da porção menor da cadeia; compare Figuras 7(b), 7(c) e 7(d).

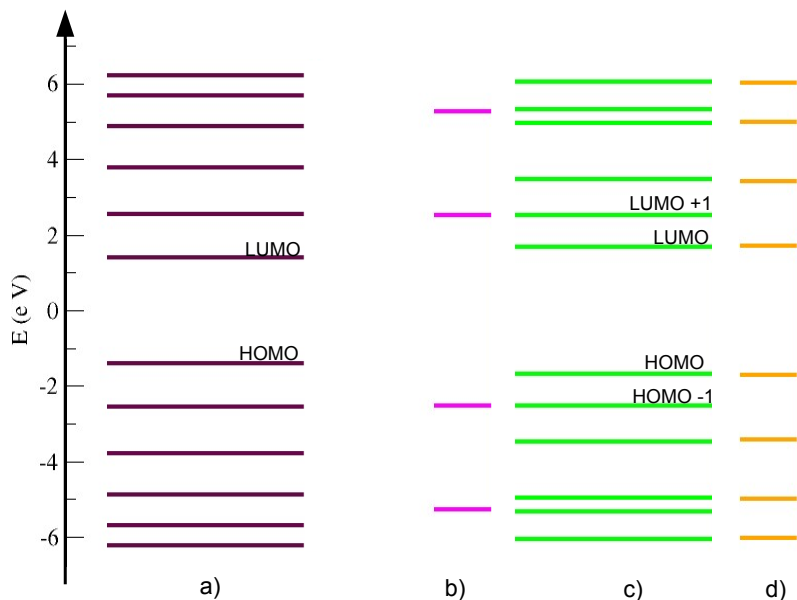


Figura 7 – Ilustração do espectro *tight-binding* de uma cadeia de 12 átomos, com um orbital por sítio. Em (a) cadeia dimerizada sem quebra de conjugação e em (c) cadeia dimerizada com quebra de conjugação na ligação simples entre os átomos 4 e 5. Em (b) e (d) são mostrados os níveis para cadeias dimerizadas de 4 e 8 átomos.

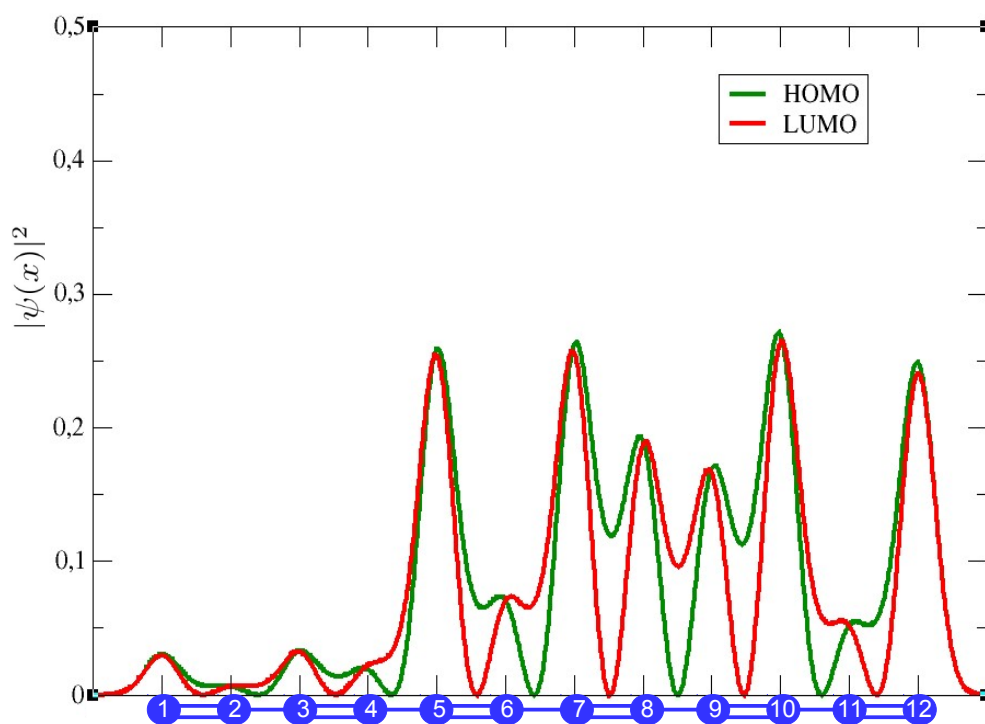


Figura 8 – HOMO e LUMO de uma cadeia dimerizada de 12 átomos com uma quebra de conjugação na ligação σ entre os átomos 4 e 5.

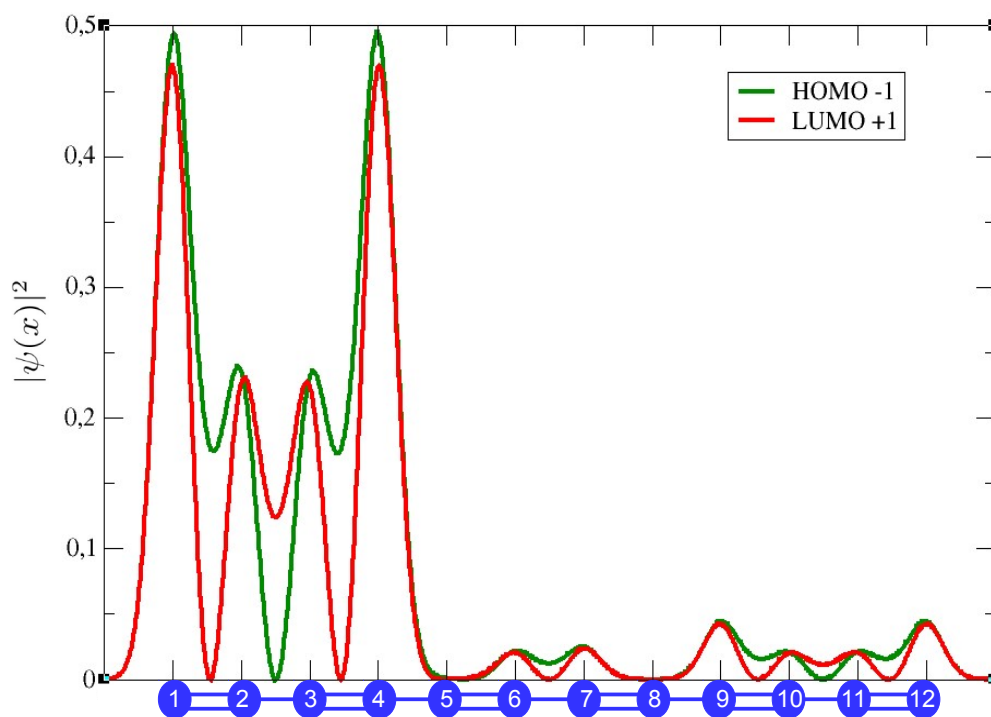


Figura 9 – HOMO-1 e o LUMO+1 da mesma cadeia da Figura 8.

Em essência a quebra de conjugação separa os orbitais moleculares da cadeia conjugada em segmentos conjugados menores à esquerda e à direita da quebra de conjugação. Esses segmentos conjugados, para efeitos de fotofísica e transporte, são independentes. Na Figura 10 mostramos uma ilustração de um cálculo de estrutura eletrônica semi-empírico de um oligômero de politiofeno que mostra o efeito de uma torção em um oligômero de politiofeno [15]. A semelhança com as Figuras 8 e 9 é evidente.

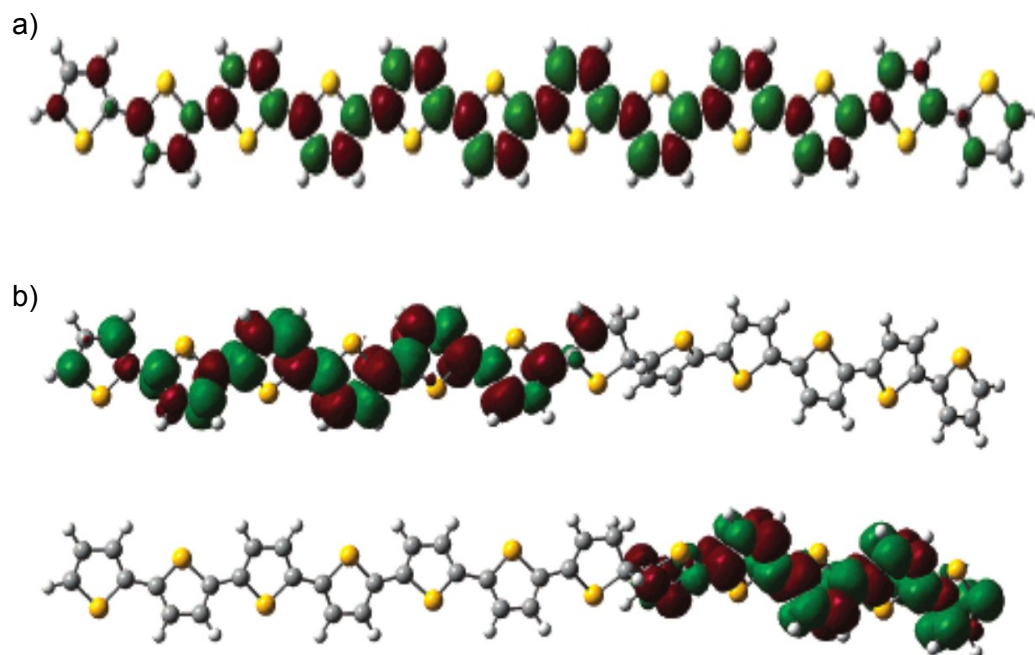


Figura 10 – Orbitais moleculares de um oligômero de politiofeno. Em (a) LUMO do oligômero sem nenhuma quebra de conjugação; em (b) LUMO e LUMO+1 do oligômero com uma quebra de conjugação. As figuras foram retiradas da referência [15].

1.3 A distribuição de tamanhos dos segmentos conjugados

O estudo da morfologia dos filmes poliméricos é fundamental no entendimento de suas propriedades. Em geral, a maioria dos filmes contém regiões amorfas em torno de áreas cristalinas. Nessas condições os filmes são classificados como sendo semi-cristalinos. Ver Figura 11.

Na fase amorfa de um filme, ou mesmo em solução, as quebras de conjugação dos polímeros conjugados ocorrem em diferentes pontos das cadeias, o que leva a uma distribuição de segmentos conjugados de diferentes tamanhos, veja Figura 12. Quando se modela o

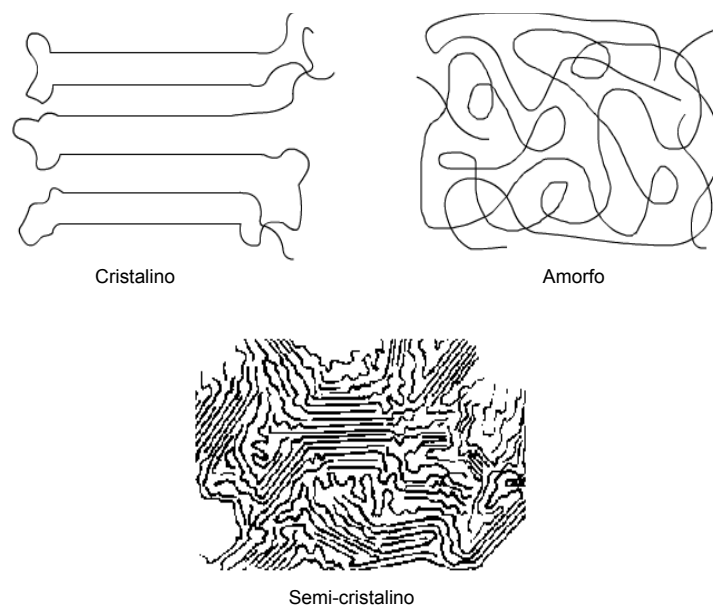


Figura 11 – Estruturas cristalinas, amorfas e semi-cristalinas, retiradas da Referencia [16]

transporte ou a foto-física em sistemas poliméricos conjugados geralmente se considera que os segmentos conjugados são unidades independentes.



Figura 12 – Ilustração de uma cadeia polimérica com segmentos conjugados com quebra de conjugação, retiradas da Referência [6].

A morfologia do filme determina a distribuição de segmentos conjugados, e essa distribuição determina em grande medida as propriedades ópticas e de transporte.

No caso das propriedades ópticas, o espectro de absorção corresponde a superposição do espectro de absorção dos segmentos ponderada pela *distribuição* (ou ocorrência) desses segmentos, *caso se ignore o efeito da vizinhança*. O espectro de absorção dos segmentos

depende de vários fatores tais como a força de oscilador das diversas transições eletrônicas e do espectro vibracional associado a cada nível eletrônico. Segmentos conjugados maiores têm *gaps* menores e momentos de dipolo de transição maiores (o que acarreta em taxas de absorção maiores), enquanto os segmentos menores têm *gaps* maiores e momentos de dipolo de transição menores. Esses dois pontos podem ser observados na Figura 13 que mostra um cálculo *ab initio* do espectro de absorção de oligômeros de PPV de diferentes tamanhos.

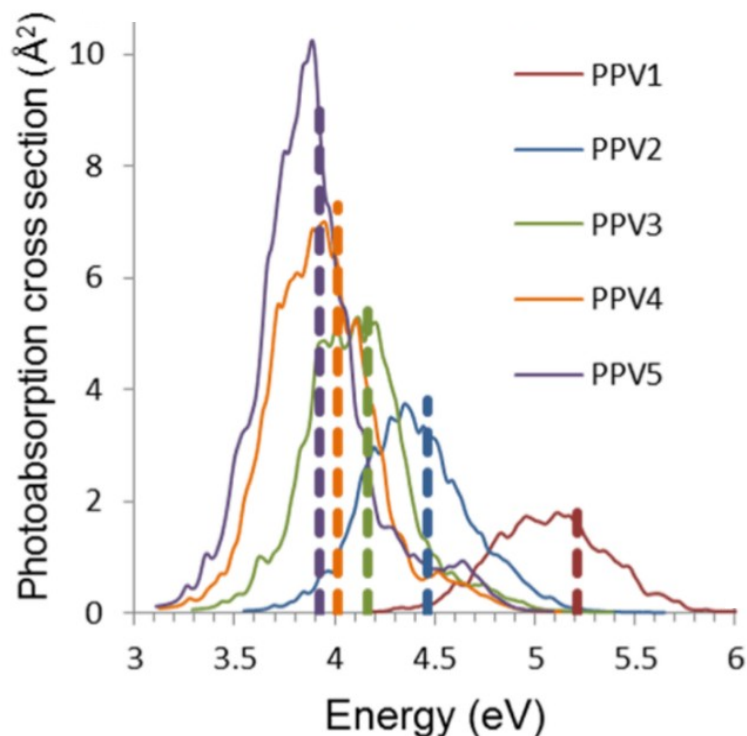


Figura 13 – Seção de choque de absorção de oligômeros de PPV de diferentes tamanhos calculado por método *ab initio*, retirado da Referência [17].

F.C. Spano e colaboradores [18] mostraram que é possível separar a parte do espectro de absorção de filmes semi-cristalinos que é devida à fase amorfa da parte devida à fase cristalina, ver Figura 14 relativa a filmes de P3HT²; o que é particularmente relevante para nosso trabalho, pois o modelo a ser desenvolvido aqui se aplica apenas a polímeros no estado amorfo ou em solução. É particularmente significativo nessa Figura a semelhança entre o espectro de absorção da fase amorfa do filme (curva vermelha) e o espectro de absorção do polímero em solução (curva preta tracejada). Isso indica que a distribuição de segmentos desses dois sistemas é semelhante.

Geralmente para os polímeros as propriedades de transporte, ocorrem por ativação

² O P3HT é um politiofeno, ver Figura 2, com a cadeia alifática (i.e. não conjugada) $(CH_2)_5CH_3$ presa a um dos carbonos opostos ao enxofre no pentágono.

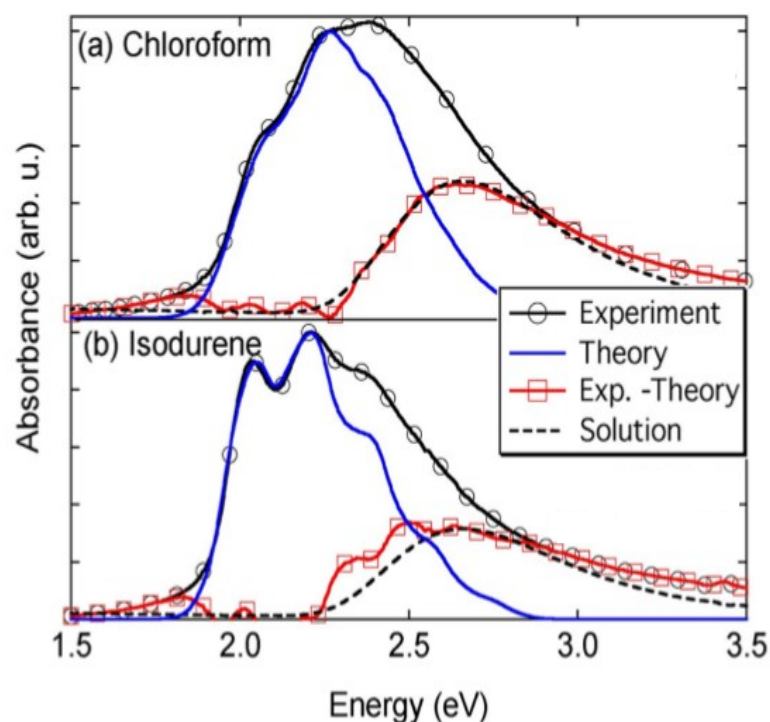


Figura 14 – Espectro de absorção de filmes de P3HT obtidos a partir de solução com clorofórmio e isodureno. As curvas pretas sólidas são o resultado experimental, a curva azul é a parte devida aos cristalitos presentes e a curva vermelha é a parte devida à fase amorfa do filme. As curvas vermelha e azul somadas resultam na curva preta sólida. A curva preta tracejada corresponde ao espectro de absorção do P3HT em solução, cuja semelhança com o espectro da fase amorfa do filme (curva vermelha) indica que a distribuição de tamanhos dos segmentos conjugados desses dois sistemas é semelhante. Retirado da Referência [18] e modificada.

térmica³ entre os HOMOs (no caso de buracos) e entre os LUMOs (no caso dos elétrons) de segmentos conjugados vizinhos. A taxa de transição entre dois estados depende das energias desses estados. Na Figura 15 são mostrados os níveis de energia de oligômeros (contendo de um a seis meros) de polipirrol, politiofeno e polifurano (politiofeno com oxigênio no lugar do enxofre), ver Figura 2, calculados por método *ab initio*. Note como o tamanho do segmento afeta a energia dos HOMOs e LUMOs. Em um filme a distribuição de tamanhos dos segmentos conjugados determina a distribuição energética dos estados acessíveis aos portadores, *caso se ignore efeitos de vizinhança*. De fato, além do tamanho dos segmentos, a energia dos HOMOs e LUMOs também é afetada pela polarizabilidade da vizinhança, posto que os estados relevantes para transporte são estados carregados e pela presença de impurezas. A desordem energética dos polímeros conjugados é fundamentalmente diferente da desordem energética de sistemas moleculares, exatamente pela presença da desordem no tamanho dos segmentos.

³ O elétron absorve ou emite energia vibracional ao efetuar uma transição de um estado eletrônico em um segmento para um estado eletrônico em outro segmento.

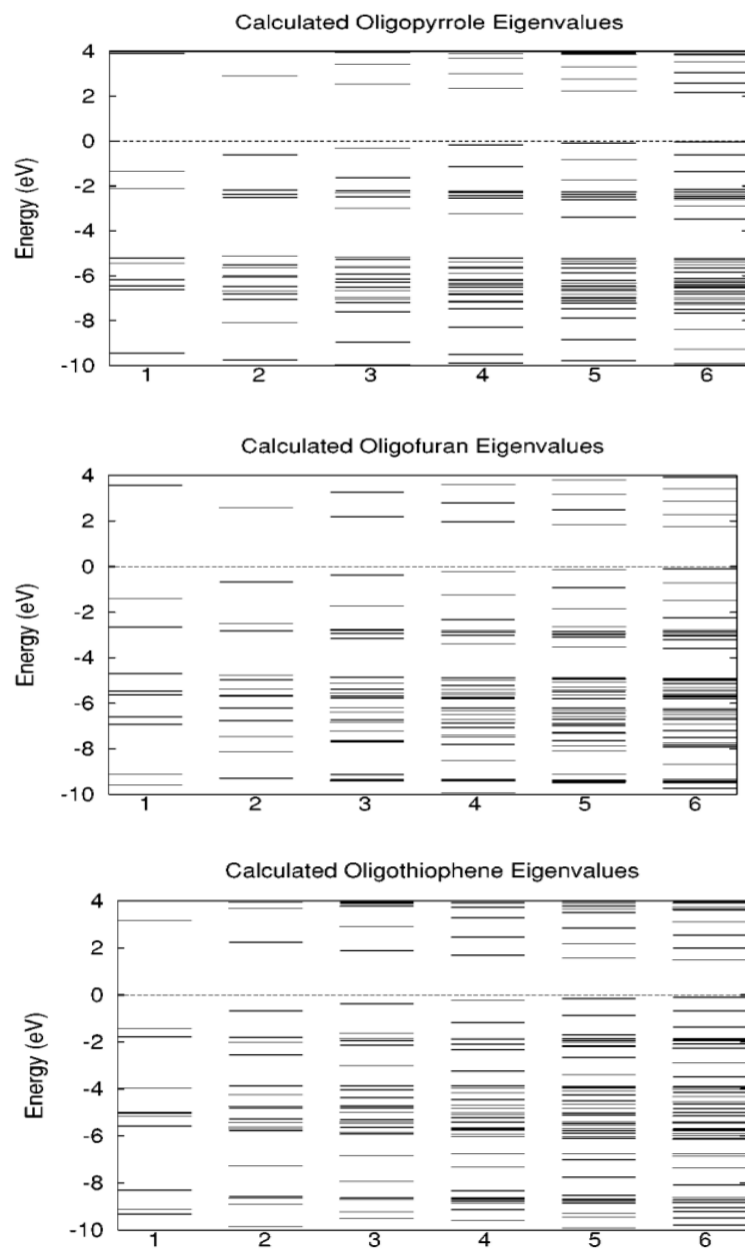


Figura 15 – Níveis de energia de oligômeros de polipirrol, polifurano e politiofeno de diferentes tamanhos (de um a seis meros) calculados por método *ab initio*. A linha tracejada é o nível de Fermi, o nível imediatamente acima é o LUMO e o imediatamente abaixo é o HOMO. Retirado da Referência [19].

1.4 Objetivo e Método

O objetivo deste trabalho é tentar prever a distribuição de segmentos conjugados, causados unicamente por torções na ligação σ , em filmes de polímeros conjugados. O método proposto pode ser aplicado a qualquer polímero conjugado e será ilustrado aqui para o caso do trans-PA.

Uma alternativa para se obter a distribuição de tamanhos dos segmentos é fazer uma simulação de dinâmica molecular com várias cadeias de oligômeros (suficientemente longas para simular um polímero) e se analisar o filme resultante com vistas a se identificar ângulos de torção de ligações simples que causariam uma quebra de conjugação. O histograma dos tamanhos de segmentos entre as ligações que quebram a conjugação seria a distribuição buscada. Isso já foi feito. Como exemplo, a Figura 16 abaixo é mostrada a distribuição de segmentos conjugados do polímero MEH-PPV (que é o PPV com duas cadeias alifáticas diferentes em carbonos diametralmente opostos no anel). A distribuição é exponencial.

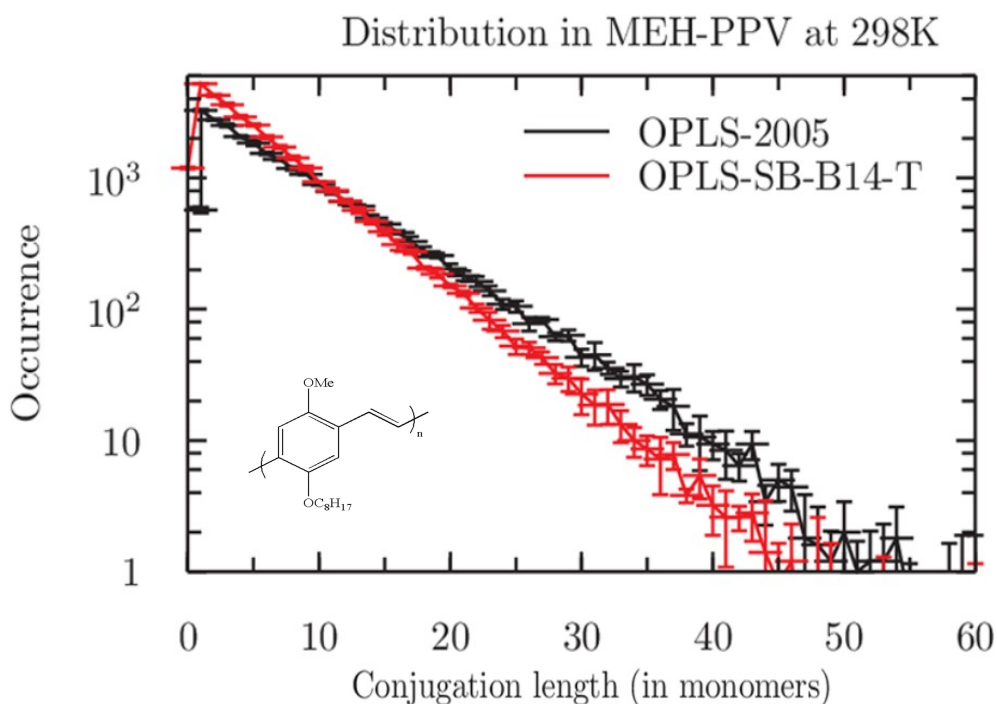


Figura 16 – Distribuição de tamanhos de segmentos conjugados do MEH-PPV obtida de uma simulação de dinâmica molecular. Os dois conjuntos de pontos se referem a dois campos de força diferentes. A distribuição é exponencial. Retirado da Referência [20] e adaptado.

A simulação de dinâmica molecular com um número tão grande de átomos, como o usado na Referência [20], é muito custosa computacionalmente, sem mencionar a análise das morfologias geradas para se identificar os ângulos de torção que causariam quebra de conjugação. Nossa proposta é diferente. No trabalho de mestrado de um aluno do nosso

grupo de pesquisa, Joniel Carlos Francisco Alves [21], foi obtida uma expressão analítica para a distribuição de tamanhos de segmentos para um modelo de polímero em rede. Essa expressão depende apenas do comprimento total da cadeia e da probabilidade de ocorrer uma dobra (identificada como uma torção que causaria uma quebra de conjugação) em um ponto qualquer da cadeia, que é exponencial, ou seja, é assumida uma distribuição exponencial das probabilidades de dobra. Como será discutido adiante, essa expressão pode ser aplicada a um polímero real caso se identifique o mapeamento do polímero real no polímero em rede, como um processo de *coarse graining* para eliminar vários graus de liberdade morfológicos do polímero real (mantendo apenas os ângulos diedrais das ligações simples).

Para obter a probabilidade de ocorrer uma quebra de conjugação (por torção em uma ligação simples) em um ponto qualquer do polímero usamos uma simulação de dinâmica molecular para um oligômero isolado do polímero de interesse (trans-PA no nosso caso), em equilíbrio térmico à temperatura T . Do filme gerado (do conjunto de configurações gerados) extraímos o histograma dos ângulos de torção da ligação simples central (imaginando-a como representando uma ligação simples que não sofre efeitos de borda) e usamos esse histograma para obter a probabilidade de quebra de conjugação, supondo que essa ocorra quando o ângulo diedral é maior que um certo valor. Ao usar a probabilidade de quebra de conjugação de uma cadeia isolada estamos ignorando o efeito de vizinhança nessa quantidade.

A determinação do ângulo crítico de torção que causaria uma quebra de conjugação depende de um cálculo da estrutura eletrônica de uma cadeia contendo um ângulo de torção controlado e do exame da distribuição do HOMO e do LUMO ao longo da cadeia. Pelo número de átomos envolvidos apenas métodos semi-empíricos são práticos nesse caso. Não fizemos esse tipo de cálculo para o trans-PA, mas esse cálculo será listado em trabalhos futuros ao final da dissertação.

No Capítulo 2, explicamos o método para prever a distribuição de segmentos conjugados em um polímero conjugado real isolado em rede. Mostramos como, através de um processo de integração de graus de liberdade morfológicos, o resultado pode ser adaptado para obter a distribuição de segmentos conjugados de um polímero real .

No Capítulo 3, descrevemos a escolha do programa e os parâmetros utilizados para realizar a simulação por Dinâmica Molecular de uma molécula de trans-Poliacetileno.

No Capítulo 4, apresentamos os resultados obtidos com a simulação por Dinâmica Molecular: a densidade de probabilidade de um ângulo diedral central e o potencial efetivo de torção. Utilizando esses resultados, obtemos a rigidez de conjugação do trans-Poliacetileno.

2 Adaptação da Distribuição de Segmentos de um Polímero em Rede para um Polímero Real.

Nesse capítulo explicamos o método usado nessa dissertação para prever a distribuição de segmentos conjugados em um polímero conjugado isolado. O método usado envolve uma adaptação de um resultado obtido por um membro do nosso grupo de pesquisa para um modelo de polímero em rede. Mostraremos que através de um processo de integração de graus de liberdade morfológicos conhecido em inglês pelo nome de *coarse graining* o resultado pode ser usado para obter a distribuição de segmentos conjugados de um polímero real isolado.

2.1 A distribuição de segmentos de um polímero ideal em rede.

No trabalho de mestrado do aluno do grupo, Joniel Carlos Francisco Alves, o número médio de segmentos de um certo tamanho em uma cadeia polimérica ideal em rede foi obtido [21].

A cadeia foi descrita com um único parâmetro denominado rigidez (p), que é a probabilidade de um segmento ter a mesma direção do segmento precedente¹. A cadeia foi tratada como ideal, i.e. cruzamentos não foram proibidos. Veja uma ilustração de um polímero em uma rede quadrada na Figura 17.

O resultado obtido, veja equação (2.45) da Referência [21], foi:

$$\langle n_q \rangle = \begin{cases} (1-p)p^{q-1}[2 + (1-p)(N-q-1)], & q = (1, \dots, N-1), \\ p^{N-1}, & q = N. \end{cases} \quad (2.1)$$

onde a cadeia tem N segmentos e $\langle n_q \rangle$ é o número médio de segmentos de tamanho q por cadeia.²

Em uma amostra contendo $N_c \gg 1$ cadeias ideais de N segmentos haverá $N_c \langle n_q \rangle$ segmentos de tamanho q .³

¹ Nos modelos de polímeros em rede o parâmetro de rede é igual ao comprimento de Kuhn, a distância ao longo da cadeia onde se perde correlação orientacional. [22]

² Pode se verificar que $\sum_{q=1}^N q \langle n_q \rangle = N$, como deveria ser.

³ Em um conjunto grande de cadeias entrelaçadas cada cadeia se comporta como ideal. Esse resultado contra intuitivo foi postulado por Flory (Referência [22]) em 1949 e confirmado experimentalmente

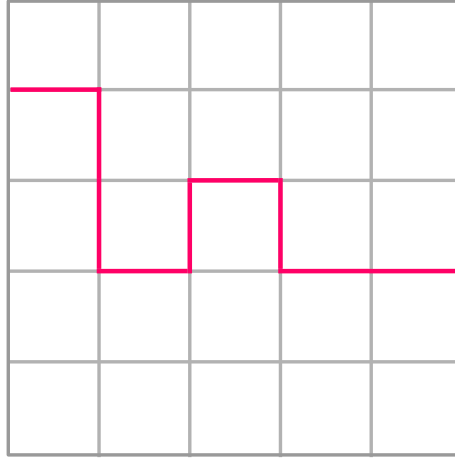


Figura 17 – Polímero em rede de $N = 9$ segmentos com $n_1 = 5$ e $n_2 = 2$. O número de torções é $T = 6$

A expressão (2.1) foi obtida considerando todos os possíveis microestados μ de uma cadeia de N passos em uma rede regular, e reconhecendo que a soma das probabilidades de todos os microestados contendo T dobras ($T = 0, \dots, N - 1$) produzirá

$$p_T = \sum_{\mu \in T} p_\mu = (1 - p)^T p^{N-1-T} C_{N-1}^T, \quad (2.2)$$

onde a soma é sobre todos os microestados que contém exatamente T dobras. O fator $C_{N-1}^T = \frac{(N-1)!}{T!(N-1-T)!}$ dá conta do posicionamento dessas dobras ao longo da cadeia.

p_T pode ser visto como a probabilidade de encontrar uma cadeia com T dobras em qualquer ponto da cadeia. Pode-se verificar que $\sum_{T=0}^{N-1} p_T = 1$.

A expressão (2.1) implica em uma ocorrência exponencialmente maior de segmentos menores em comparação a segmentos maiores. Esse ponto está ilustrado na Figura 18 onde mostramos o caso de uma cadeia de $N = 20$ segmentos com diferentes fatores de rigidez p . Note a escala semi-logarítmica. É evidente a prevalência de segmentos pequenos nos três casos, com um decaimento tão mais pronunciado quanto maior a flexibilidade da cadeia.

2.2 Adaptação do resultado para um polímero conjugado real.

Vê-se uma notável semelhança entre a Figura 18, para a distribuição de segmentos de um polímero em rede ideal, e a Figura 16, para a distribuição de segmentos *conjugados* de um polímero real em um *melt* (conjunto denso de polímeros entrelaçados). Isso nos leva a suspeitar que: (i) o modelo em rede possa ser adaptado para um polímero real e

da década de 1970.

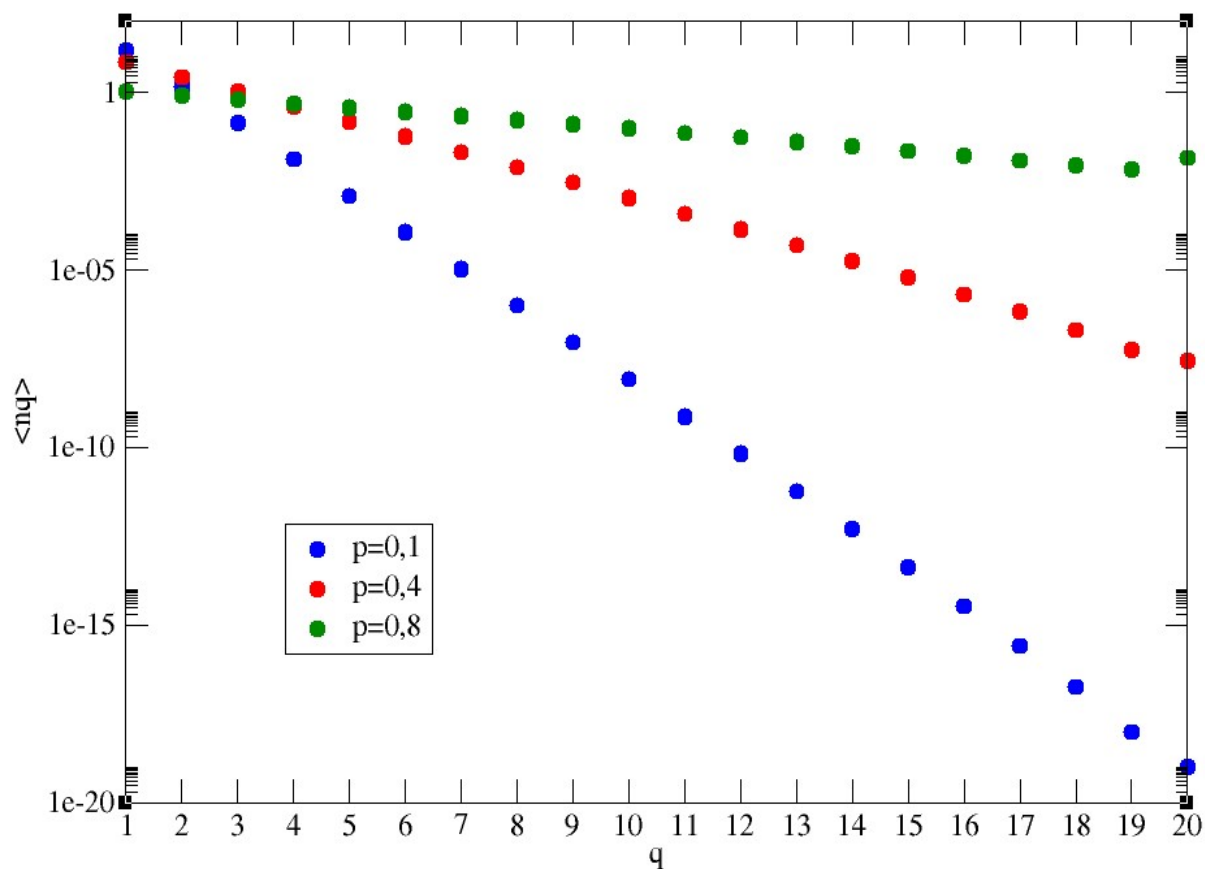


Figura 18 – Distribuição de segmentos de uma cadeia com $N = 20$ segmentos para três diferentes parâmetros de rigidez, $p = 0,1$ (cadeia flexível), $p = 0,4$ e $p = 0,8$ (cadeia rígida)

(ii) uma cadeia polimérica em um *melt* tenha uma distribuição de segmentos conjugados semelhante à de uma cadeia ideal isolada.

A fórmula (2.1) foi obtida para um polímero ideal em rede mas pode ser adaptada, caso se façam algumas hipóteses, para se obter a distribuição de segmentos conjugados de um polímero conjugado real. Essas hipóteses são:

1. O polímero conjugado tem uma quebra de conjugação quando o ângulo diedral (ver definição precisa mais adiante) de algumas ligações simples C–C sofre uma torção significativa.
2. Os demais graus de liberdade morfológicos (comprimento de ligações, ângulo planar de ligações, etc.) não causam quebra de conjugação.
3. O impedimento de cruzamentos no polímero real é ignorado (o polímero é tratado como ideal).
4. O parâmetro de rigidez do polímero tem o mesmo valor em todos os pontos da cadeia.

Essas hipóteses permitem um mapeamento de qualquer morfologia do polímero real em um conjunto de segmentos conjugados conectados por ligações simples C–C onde uma significativa torção diedral está presente. Veja a Figura 19.

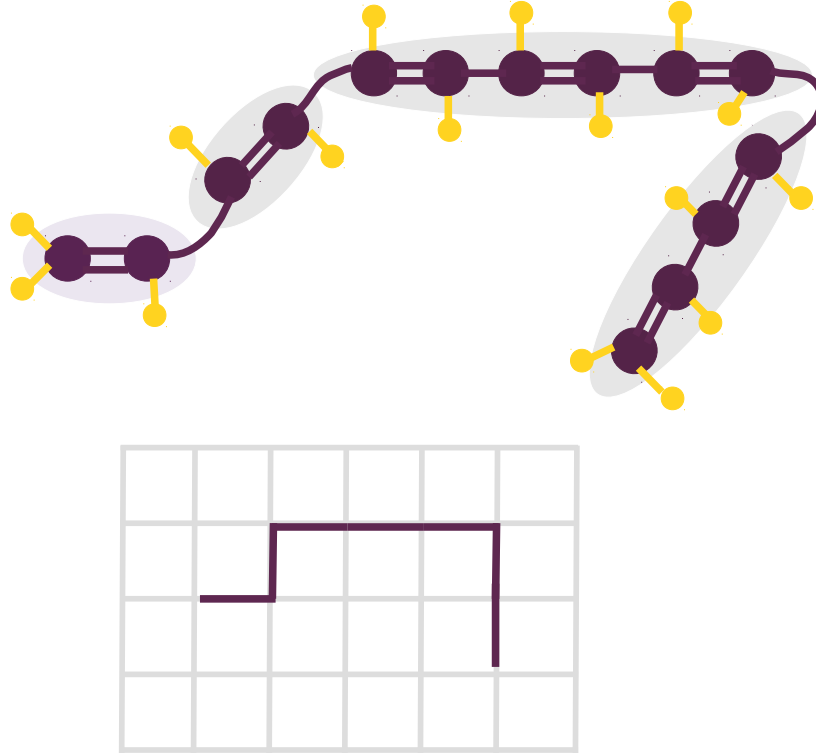


Figura 19 – Várias morfologias específicas do polímero real (aqui representado pelo poliacetileno) são mapeadas em uma única morfologia em rede. As várias morfologias têm em comum o fato de que as torções diedrais entre os carbonos 2 – 3, 4 – 5 e 10 – 11 quebram a conjugação e todas as demais torções diedrais não quebram. Os comprimentos das ligações $C - H$, $C - C$ e $C = C$ podem ser quaisquer.

2.2.1 Coarse Graining

O mapeamento ilustrado na Figura 19 associa um dos vários possíveis microestados do polímero real a um microestado do polímero em rede. Esse processo de redução no número de graus de liberdade de um sistema físico é conhecido em física de materiais como *coarse graining* [23][24].

O primeiro passo do processo é estabelecer o mapeamento entre o grupo de microestados do sistema original (μ) que corresponderá a cada microestado do sistema *coarse grained* (μ_{cg}),

$$\{\mu\} \rightarrow \mu_{cg}. \quad (2.3)$$

O segundo passo é determinar a probabilidade de ocorrência de cada microestado μ_{cg} . Isso é feito com uma integração parcial dos graus de liberdade μ que correspondam ao

microestado μ_{cg} ,

$$p_{\mu_{cg}} = \sum_{\mu \in \mu_{cg}} p_{\mu}. \quad (2.4)$$

Nos casos de interesse prático, onde o sistema físico está em equilíbrio térmico à temperatura T , temos

$$p_{\mu_{cg}} = \sum_{\mu \in \mu_{cg}} \frac{e^{-E_{\mu}/kT}}{Z}, \quad (2.5)$$

onde E_{μ} é a energia do microestado μ , k é a constante de Boltzmann e $Z = \sum_{\mu} e^{-E_{\mu}/kT}$ é a função de partição do sistema.

Com o mapeamento e a determinação da probabilidade de cada μ_{cg} podemos estudar o sistema real na sua versão *coarse grained*. A grande dificuldade do processo é a integração parcial em (2.5).

A escolha do mapeamento (2.3) depende das propriedades do sistema físico que se quer modelar com o sistema *coarse grained*. Para fins de se estudar a distribuição de segmentos conjugados em um polímero conjugado, o mapeamento é particularmente flexível, podendo até mesmo ser feito em um polímero em rede quadrada, como mostrado na Figura 19 para o caso do poliacetileno. Identificamos as ligações simples C–C onde uma torção diedral significativa pode quebrar a conjugação e associamos cada conjunto de átomos entre essas ligações a um segmento elementar do polímero em rede. No caso do poliacetileno, associamos cada mero CH=CH a um segmento elementar da rede quadrada. O conjunto de átomos associado a segmentos elementares em outros polímeros conjugados são mostrados na Figura 20.

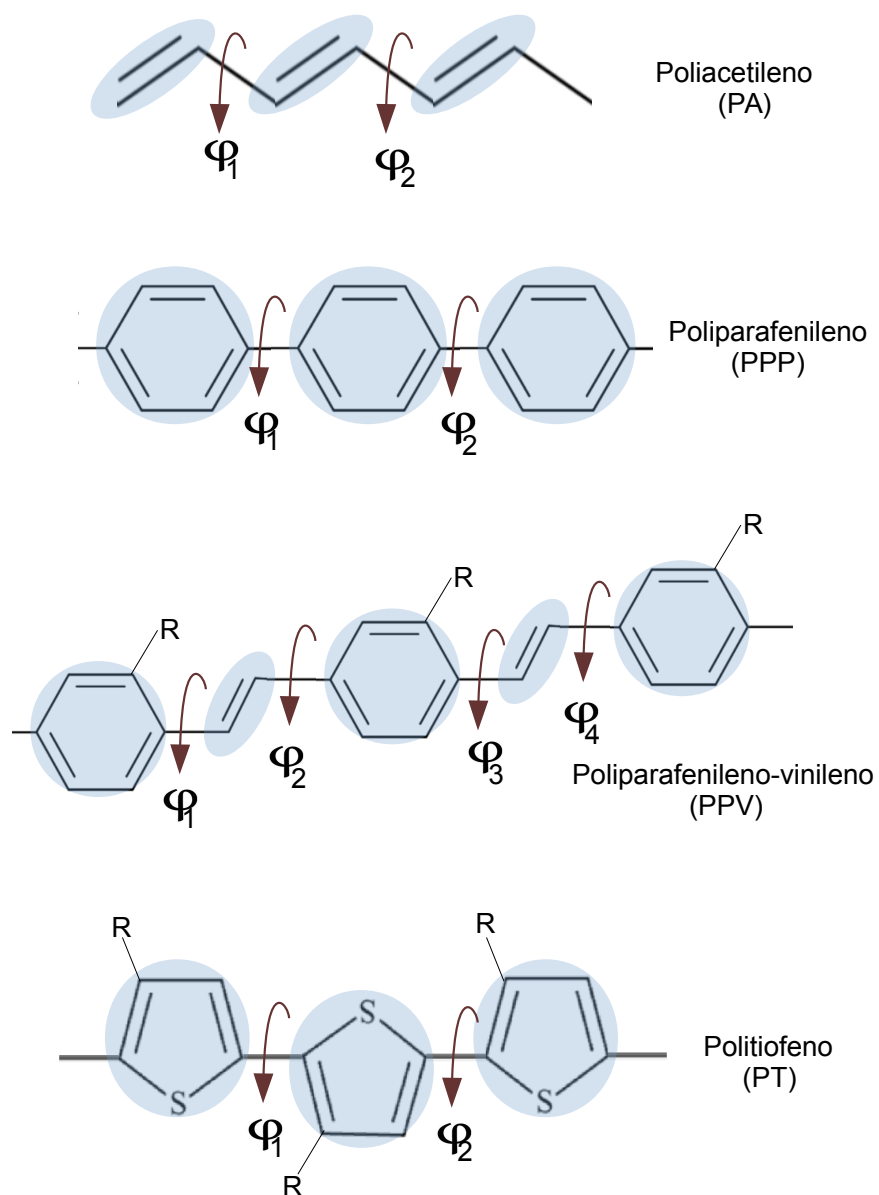


Figura 20 – Exemplos de conjunto de átomos que são mapeados em segmentos de um polímero em rede para diferentes tipos de polímeros. No caso do PPV há dois tipos de segmentos

As dobras do polímero na rede quadrada acontecem quando o ângulo diedral da ligação C–C entre os segmentos quebra a conjugação. A Figura 21 ilustra o caso do poliacetileno. Um segmento será colinear (azul) ao precedente (preto) caso o ângulo diedral da ligação simples entre os meros estiver em uma faixa de valores onde se supõe que a conjugação é preservada. Os demais valores possíveis do ângulo diedral são divididos em dois setores de igual tamanho, um associado a uma dobra à esquerda (vermelho) e outro associado a uma dobra à direita (amarelo).

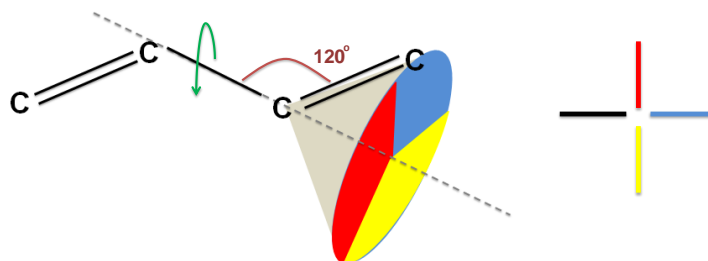


Figura 21 – Ilustração de como o valor do ângulo diedral da ligação C–C determina a direção do segmento posterior a um dado segmento na rede quadrada.

Fica claro que os valores dos ângulos diedrais das ligações simples C–C determinam de modo inequívoco a conformação do polímero na rede quadrada, os demais graus de liberdade são totalmente irrelevantes para efeitos desse mapeamento. Fica claro também que esse mapeamento é totalmente inadequado caso a morfologia espacial da cadeia polimérica seja o objeto de estudo (as morfologias *coarse grained* são bidimensionais!).

O parâmetro de rigidez p , que é o único parâmetro do modelo de polímero em rede, sai da integração (2.5). Consideramos uma ligação simples C–C entre o conjunto de átomos i e o conjunto de átomos $i + 1$ e somamos irrestritamente sobre todos os graus de liberdade (comprimentos de ligação, ângulos planares, ângulos diedrais, etc.) com exceção do ângulo diedral da ligação em questão, que é somada apenas na faixa onde se supõe que a conjugação é preservada. Dessa forma obtemos a rigidez da ligação entre os segmentos i e $i + 1$ do polímero em rede,

$$p_i = \sum_{\substack{\{l, \theta, \varphi, \dots\} \\ \varphi_i \in \Delta\varphi}} \frac{e^{-E(l, \theta, \varphi, \dots)/kT}}{Z}. \quad (2.6)$$

A rigidez diedral calculada como em (2.6) muda conforme a posição da ligação simples

na cadeia. Para ligações longe dos extremos, essa dependência deve ser muito pequena. De acordo com a hipótese 4, associamos a rigidez uniforme p do polímero em rede ao cálculo (2.6) feito para uma ligação simples central na cadeia polimérica.

2.2.2 O ângulo crítico de torção diedral

A determinação da faixa de valores do ângulo diedral de uma ligação C–C que causa uma quebra de conjugação só pode ser feita a partir de um cálculo de estrutura eletrônica do polímero real contendo uma torção controlada de algum de seus ângulos diedrais. Os ângulos diedrais que causam uma quebra de conjugação podem ser reconhecidos pela análise da distribuição espacial do HOMO e/ou LUMO ao longo da cadeia através da adoção de algum critério de localização.

Numa visão *tight binding* simples, levando em conta apenas os orbitais p_z dos carbonos, a origem da quebra de conjugação está no desalinhamento dos orbitais p_z dos carbonos que participam da ligação C–C. Veja a Figura 22. O ângulo entre os orbitais p_z tem uma correspondência unívoca com o ângulo diedral. Caso se suponha que a integral de transferência entre os orbitais p_z se altere como a integral de superposição, obtemos

$$t_S(\theta) = \langle p_z | \Delta H | p_z(\theta) \rangle = t_S(0) \cos(\theta). \quad (2.7)$$

No caso do poliacetileno, por exemplo, $t_S(0) = -2,75$ eV.

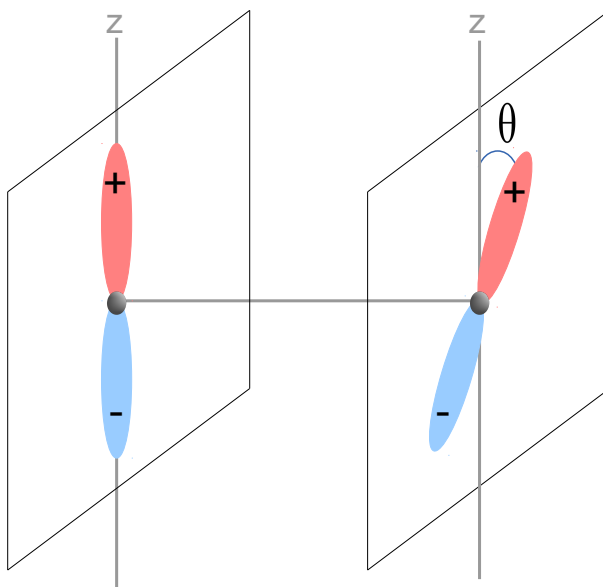


Figura 22 – Ilustração de como o alinhamento dos orbitais p_z dos carbonos que formam a ligação C–C no diedro formado por C=C–C=C é afetado por uma rotação diedral (ao longo da ligação C–C).

Para ilustrar o processo de quebra de conjugação por rotação diedral consideramos de novo o modelo *tight binding* da cadeia dimerizada com 12 sítios e com um orbital por

sítio, com $t_D = -3,65$ eV e $t_S = -2,75$ eV representando as ligações duplas e simples do poliacetileno. Na Figura 23 são mostrados os HOMOs para sete valores diferentes da integral de sobreposição t_S entre os sítios 4 e 5 obtidas considerando os ângulos de torção na Equação (2.7) como sendo 0° , 45° , 60° , 90° , 120° , 135° e 180° .

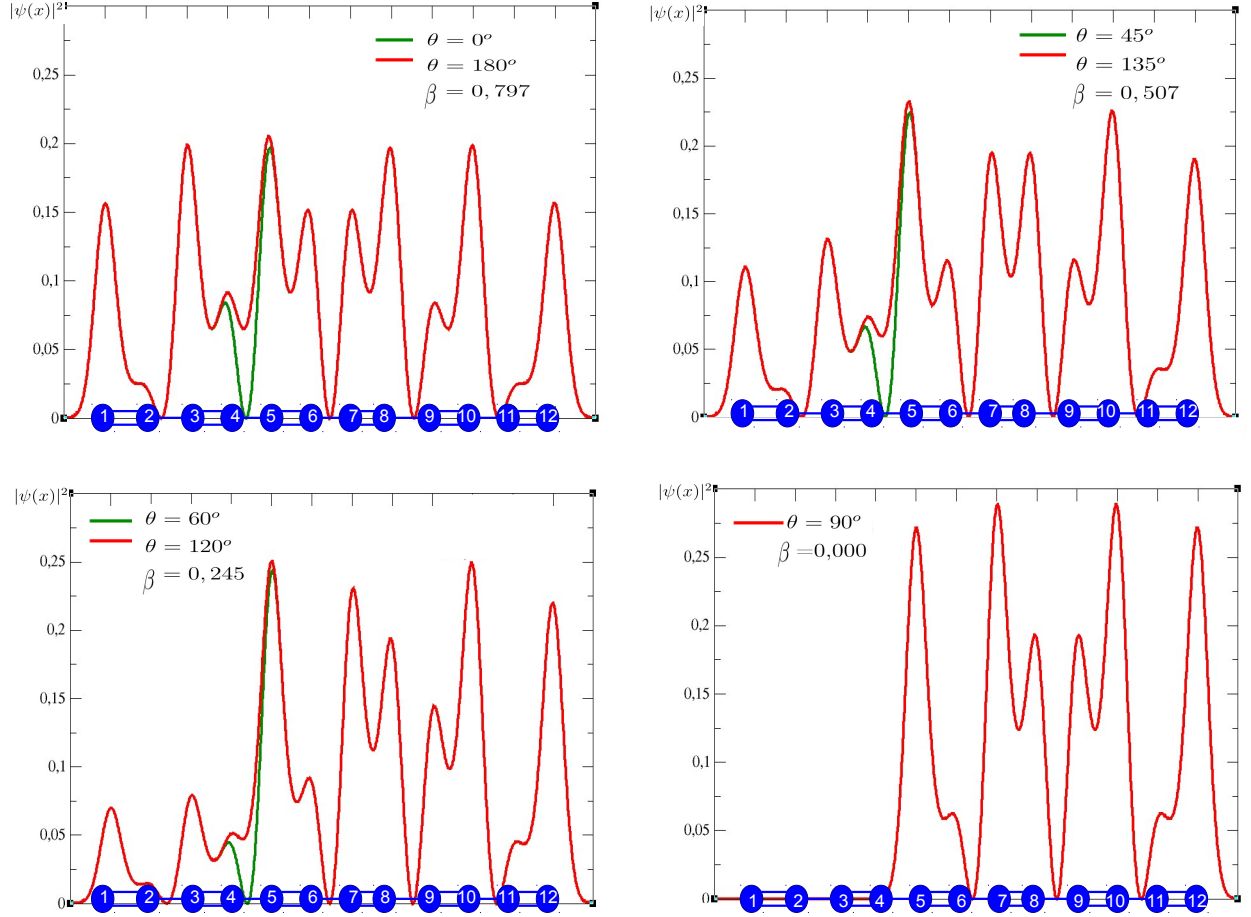


Figura 23 – A distribuição de densidades de probabilidade eletrônica para os HOMOs de sete cadeias dimerizadas de 12 sítios. Os valores de $t_D = 3,65$ eV para as ligações "duplas" e $t_S = 2,75$ eV para as ligações "simples" foram usados em todas as cadeias. Apenas a ligação "simples" entre os sítios 4 e 5 teve valores obtidos por meio da Equação (2.7) usando sete diferentes valores de θ . A razão entre a probabilidade de encontrar o elétron em algum sítio à esquerda e em algum sítio à direita da "torção" é mostrada no inset.

Um possível critério de localização pode ser a razão entre a probabilidade de encontrar o elétron em algum dos sítios à esquerda da quebra e a probabilidade de encontrar o elétron em algum dos sítios à direita da quebra. Essa razão é indicada na Figura 23. A quebra completa de conjugação só acontece com $\theta = 90^\circ$. Esse critério é obtido com a equação (2.8) onde β é a razão entre a probabilidade de encontrar o elétron em alguma unidade conjugada (ver Figura 20) à esquerda da quebra sobre a probabilidade de encontrar o elétron em alguma unidade à direita da quebra, ou seja:

$$\beta = \frac{\frac{1}{N_L} \int_{\mathbf{r} \in L} |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}}{\frac{1}{N_R} \int_{\mathbf{r} \in R} |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}}, \quad (2.8)$$

onde N_L é o número de unidades conjugadas à esquerda da quebra e N_R é o número de unidades conjugadas à direita da quebra.

A semelhança no valor da razão e na forma dos HOMOs para ângulos suplementares mostra que, independente da escolha da faixa de ângulos em torno de 0° onde se considera que ainda se tem conjugação, essa faixa tem que ser acrescentada da faixa correspondente em torno do ângulo de 180° .⁴

Inspirados nesse resultado *tight binding*, iremos admitir que a conjugação no PA é preservada quando o ângulo diedral da ligação simples C–C estiver em uma faixa $[-\varphi_0, \varphi_0] \cup [180^\circ - \varphi_0, 180^\circ + \varphi_0]$. Investigaremos como a distribuição de segmentos é afetada pela escolha do ângulo crítico φ_0 . Dessa forma corrigimos a Figura 21 para sua nova versão, Figura 24.

De fato a determinação da faixa de ângulos que preserva a conjugação teria que ser feita com um cálculo de estrutura eletrônica de um oligômero relativamente longo contendo uma rotação diedral controlada em alguma ligação simples (com ou sem relaxação estrutural). Na Referência [35] um cálculo desse tipo foi feito para oligômeros de trans-PA, porém os autores não examinaram a distribuição espacial dos HOMOs e LUMOs ao longo da cadeia. Não encontramos na literatura estudos sobre quebra de conjugação no PA.

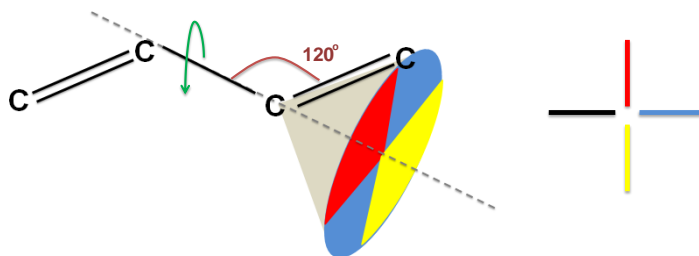


Figura 24 – Nova versão da Figura 21 após o reconhecimento de que uma torção de 180° não deve causar quebra de conjugação.

⁴ Isso implica que um defeito cis em uma cadeia de trans-PA não produz quebra de conjugação, pelo menos em um modelo *tight binding* simples do PA.

2.2.3 O uso da Dinâmica Molecular para obter a rigidez do polímero em rede.

Uma importante contribuição desse trabalho é o reconhecimento de que a soma em (2.6) pode ser feita usando uma simulação de dinâmica molecular (MD - do inglês *Molecular Dynamics*) de uma cadeia isolada do polímero em equilíbrio térmico à temperatura T .

Na simulação, as morfologias geradas a cada passo de tempo dt tem uma frequência de ocorrência proporcional à $\exp(-E/kT)$, onde E é a energia da morfologia (calculada de acordo com o campo de forças adotado para descrever a molécula).

Dessa forma, a densidade de probabilidade reduzida de cada grau de liberdade (comprimento de ligações, ângulo planar de ligações, ângulos diedrais, etc.) pode ser obtida fazendo-se um histograma das ocorrências de cada valor do grau de liberdade em questão. No caso de um ângulo diedral específico, esse histograma corresponderia a ⁵

$$p_i(\varphi) = \sum_{\substack{\{l, \theta, \varphi, \dots\} \\ \varphi_i = \varphi}} \frac{e^{-E(l, \theta, \varphi, \dots)/kT}}{Z}, \quad (2.10)$$

onde $\{l, \theta, \varphi, \dots\}$ representam todos os comprimentos de ligação, ângulos planares, ângulos diedrais e demais parâmetros morfológicos do polímero.

Claramente a rigidez em (2.6) é simplesmente a integração do histograma na faixa de ângulos diedrais onde se supõe que a conjugação é preservada,

$$p_i = \int_{\Delta\varphi} p_i(\varphi) d\varphi. \quad (2.11)$$

Com $p_i(\varphi)$ podemos obter o potencial efetivo de torção do diedro i ,

$$V_i(\varphi, T) = -kT \log[p_i(\varphi)]. \quad (2.12)$$

É importante ressaltar a diferença entre esse potencial de torção diedral e potenciais semelhantes obtidos por meio de cálculos de estrutura eletrônica, veja a Figura 28 tirada da Referência [35], que fazem o cálculo da energia molecular total em morfologias que diferem pelo valor do ângulo diedral de interesse. O potencial em (2.12) contém uma integração sobre os outros graus de liberdade e varia com a temperatura. Por outro lado, os potenciais derivados de cálculos de estrutura eletrônica consideram um único valor para os outros graus de liberdade (o cálculo é feito em uma morfologia específica) e por isso não dependem da temperatura. Um potencial obtido como em [35] não serve para fazer um procedimento de *coarse graining*.

Para o histograma de ocorrências dos ângulos diedrais ser confiável, é necessário um número significativo de amostras, i.e. o tempo de simulação da MD onde $\{l, \theta, \varphi, \dots\}$ representam todos os comprimentos de ligação, ângulos planares, ângulos diedrais e demais

⁵ p_i da equação (2.6) corresponde a: $\int_{\Delta\varphi} p_i(\varphi) d\varphi$. (2.9)

parâmetros morfológicos do polímero, deve ser apreciável para que uma amostra razoável do espaço de microestados seja obtida.

Fizemos a simulação com oligômeros de trans-PA de diferentes tamanhos e extraímos o histograma de ocorrências dos valores do ângulo diedral da ligação C—C central. Quando o histograma parou de variar com o tamanho do oligômero, consideramos que havíamos obtido o histograma sem efeitos de borda. A rigidez homogênea do modelo do polímero em rede foi obtida fazendo a integração (2.11) nesse histograma sem efeitos de borda.

3 A Escolha dos Parâmetros da Dinâmica Molecular

A primeira parte desse trabalho envolve uma simulação de dinâmica molecular de uma molécula isolada de trans-PA em equilíbrio térmico. Nesta seção mostraremos como escolhemos o programa de MD, o campo de forças e os demais parâmetros para simular o PA.

3.1 A Dinâmica Molecular (MD)

A MD é uma técnica de simulação computacional desenvolvida na década de 50, capaz de descrever a variação da morfologia molecular de sistemas atômicos e moleculares em função do tempo. A MD é frequentemente utilizada para estudar processos físicos, químicos e biológicos ao nível atômico [25].

A descrição do material a ser analisado é baseada nas equações de movimento Newtonianas, dada uma condição inicial, onde sendo conhecidas as posições (\mathbf{r}) e velocidades (\mathbf{v}) de todos os átomos, é possível calcular a força resultante em cada átomo e obter \mathbf{r} e \mathbf{v} de todos os átomos em um instante posterior. A Figura 25 ilustra uma molécula de trans-PA, isolada em um caixa cúbica à 300K. Essa figura é retirada de uma de nossas simulações.

Atualmente, vários programas estão disponíveis para a realização de MD, alguns de acesso pago e alguns gratuitos. Exemplos desses programas são apresentados na tabela 1.

| Programas de MD | Disponibilidade | Campos de Forças incluso |
|-----------------|-----------------|----------------------------|
| ABALONE | gratuito | OPLS, AMBER e UFF |
| ACEMD | pago/gratuito | OPLS, AMBER, CHARMM e GAFF |
| AMBER | pago | OPLS, AMBER, CHARMM e GAFF |
| AVOGADRO | gratuito | GAFF, MMFF e UFF |
| CHARMM | pago | OPLS, AMBER, CHARMM e GAFF |
| GROMACS | gratuito | OPLS, AMBER, CHARMM e GAFF |
| MOE | pago | OPLS, AMBER, CHARMM e MMFF |
| TINKER | pago | OPLS, AMBER e CHARMM |
| YASARA | pago | AMBER |

Tabela 1 – Alguns programas que realizam cálculos de MD com seus respectivos campos de forças.

O programa escolhido para a realização desse trabalho de pesquisa foi o GROMACS (Groningen Machine for Chemical Simulations) devido a seu acesso gratuito, sua disponibilidade nas máquinas do departamento de Física da UFPR, por ser um programa

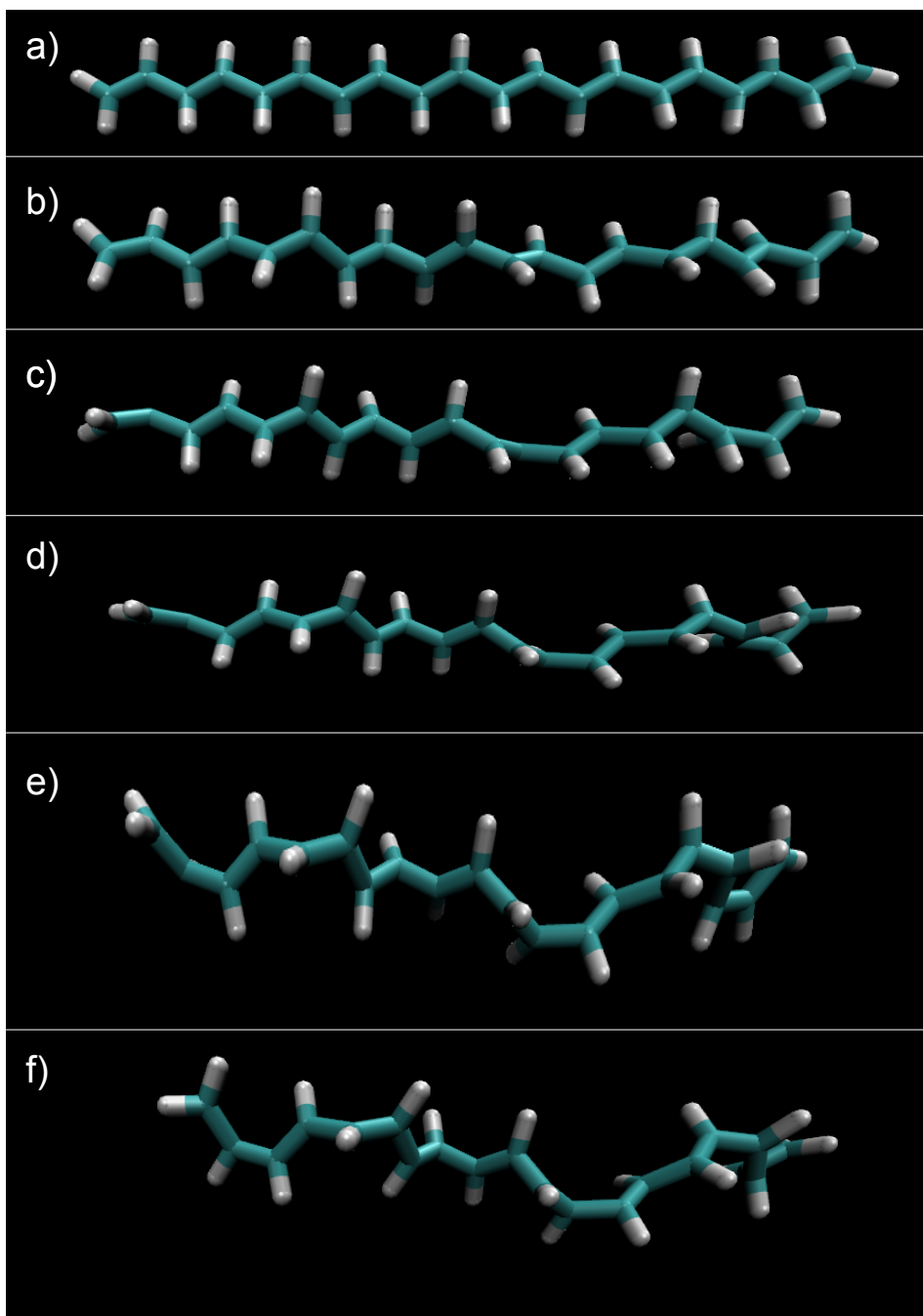


Figura 25 – Mudanças conformacionais para diferentes intervalos de tempo, obtidos através de MD para o poliacetileno. Em (a) 10 ps; (b) 35 ps; (c) 70 ps; (d) 105 ps; (e) 140 ps; (f) 175 ps.

bastante conhecido e utilizado por diversos grupos de pesquisa, mas principalmente pela facilidade que o programa oferece de impor restrições às moléculas (como colocar rigidez em algumas ligações da cadeia polimérica).

O GROMACS é um pacote de MD muito popular, desenvolvido em 1991, por pesquisadores do departamento de Química e Biofísica da universidade de Groningen na Holanda. Entretanto, desde 2001 o programa é mantido pelas equipes de desenvolvimento e tecnologia da universidade de Uppsala na Suécia, em parceria com outras universidades e centros de pesquisas [26].

3.2 Parâmetros de uma Simulação por MD

Para realizar uma simulação de MD, é necessário escolher uma série de parâmetros, tais como: campo de forças, ensemble e o passo de tempo dt da simulação. Tais parâmetros variam de acordo com a molécula e o objetivo do estudo. Esses parâmetros são fixados nos arquivos de entrada, fornecendo as condições para a simulação de MD. Nesta seção, descreveremos cada parâmetro com mais detalhes e justificaremos nossas escolhas.

3.2.1 Campo de força

Quando realizamos uma simulação por MD para moléculas, devemos levar em conta que os átomos que a compõem interagem tanto com os átomos com os quais estão ligados quimicamente quanto com os átomos não-ligados. O conjunto de parâmetros que determina essas interações é chamado de campo de forças. O campo de forças é um conjunto de potenciais usado para modelar as forças interatômicas ligadas e não-ligadas [27][28]. Alguns componentes básicos do campo de força são:

Interações Ligadas:

a) as vibrações interatômicas ao longo de uma ligação química, descritas como vibrações harmônicas, com uma constante de mola efetiva e uma distância de equilíbrio, ver Figura 26(a).

b) as vibrações angulares entre três átomos ligados também são descritas harmonicamente, com uma constante de mola efetiva e um ângulo de equilíbrio, ver Figura 26(b).

c) a energia potencial de alteração do ângulo diedral entre quatro átomos ligados, sendo o ângulo diedral ou o ângulo de torção, o ângulo entre o plano que contém os três primeiros átomos com o plano que contém os três últimos átomos, ver Figura 26(c).

d) o potencial de inversão, que estabelece a variação da energia da ligação entre um átomo e três átomos com os quais ele está ligado, ver Figura 26(d), à medida em que a distância entre o átomo e o plano dos outros átomos é variada.

Interações não-ligadas:

e) Interações Coulombianas devido às cargas líquidas dos átomos.

f) Interações de Lennard-Jones, que descrevem as interações dipolares induzidas e a repulsão a curtas distâncias.

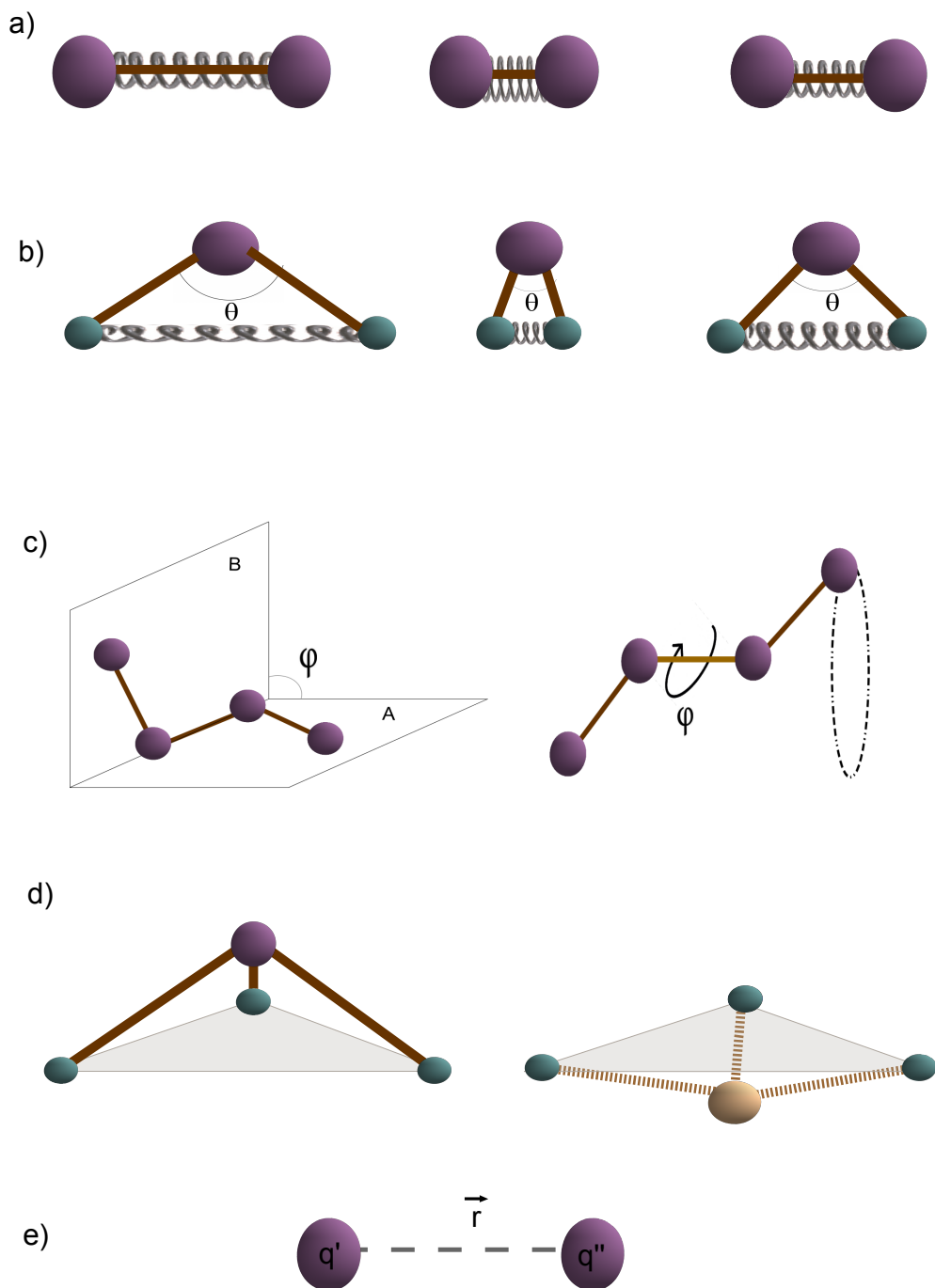


Figura 26 – Ilustrações de alguns componentes do campo de forças. (a) os comprimentos das ligações; (b) os ângulos das ligações; (c) os ângulos diedrais ou de torção; (d) a inversão; (e) interações não-ligadas (Coulombiana e de Lennard-Jones).

A escolha do campo de força para uma simulação, não é uma tarefa fácil. Um campo de força que descreve uma molécula com eficácia pode não ser capaz de descrever outra. Entretanto, é importante lembrar que essa escolha não depende unicamente do tipo da molécula a ser estudada, mas também da propriedade molecular que se pretende estudar e em que domínio das variáveis termodinâmicas.

Diversos grupos de pesquisas desenvolveram uma grande variedade de campo de forças. Na Tabela 1, listamos os campos de forças que vem pré-definidos em vários programas de MD.

O GROMACS, opera com: AMBER [29], OPLS [30], CHARMM [31], GAFF - que são campos de forças muito utilizados na descrição de proteínas, moléculas orgânicas, biomoléculas, lipídios, entre outros sistemas. O programa OBGMX [32] gera um arquivo de entrada que implementa uma versão simplificada (sem interações Coulombianas) do UFF (Campo de Forças Universal) no GROMACS.

O campo de força UFF [33] [34] trata todos os átomos da tabela periódica de modo universal, i.e, independente da molécula na qual eles se encontram, dependente apenas dos tipos de ligação nas quais o átomo está envolvido.

Para escolher o melhor campo de forças para representar o trans-PA isolado testamos os seguintes campos de forças: AMBER, CHARMM, UFF-OBGMX ¹ e o OPLS.

Como base de comparação quantitativa, utilizamos o artigo [35] que obtém o potencial de torção do ângulo diedral central em oligômeros de trans-PA de diferentes tamanhos, através de cálculos de DFT (teoria do funcional de densidade, do inglês: *density functional theory*) e DB-DFMP2 (dupla função de ajuste de densidade, do inglês: *dual-basis density-fitting*).

A definição de ângulo diedral adotada pela referência [35] e também por nós, é aquela onde as ligações químicas são representadas por três vetores (ver Figura 27), onde os vetores \mathbf{b}_1 e \mathbf{b}_2 formam um plano e os vetores \mathbf{b}_2 e \mathbf{b}_3 formam o outro plano. A definição do ângulo diedral entre esses planos é:

$$\varphi = \text{atan2}(\left([\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2] \times [\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3]\right) \cdot \frac{\mathbf{b}_2}{|\mathbf{b}_2|}, [\mathbf{b}_1 \times \mathbf{b}_2] \cdot [\mathbf{b}_2 \times \mathbf{b}_3]), \quad (3.1)$$

onde $\text{atan2}(y, x)$ é o ângulo em radianos entre a direção positiva do eixo x e o vetor de coordenadas (x, y) .

Na referência [35] se calculou a energia total da molécula, com o ângulo diedral da ligação simples no meio da cadeia fixado. Os demais graus de liberdade morfológicos foram otimizados antes de cada cálculo. O resultado é apresentado na Figura 28, retirada do artigo, onde se mostram os potenciais diedrais de oligômeros de trans-PA desde C_2H_4 até $\text{C}_{28}\text{H}_{30}$. O zero de energia foi fixado no ângulo diedral de 180° .

¹ Para organização do texto, designamos por UFF* o campo de forças UFF gerado na plataforma OBGMX.

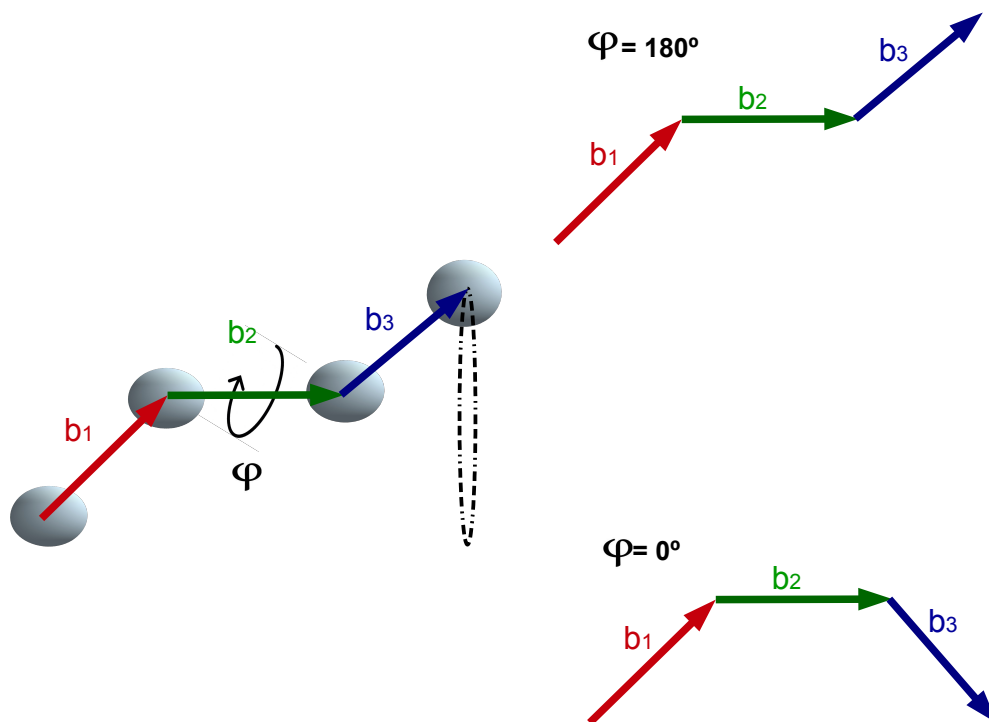


Figura 27 – Ângulo diedral definido por três vetores b_1, b_2 e b_3 representando as ligações entre quatro átomos. O ângulo φ representa o ângulo formado pelos planos e representa-se os casos particulares $\varphi = 0^\circ$ que corresponde a cis-PA e $\varphi = 180^\circ$ que corresponde a trans-PA. Os vetores são coplanares nesses casos.

Usamos esses dados para escolher o melhor campo de forças para o trans-PA fazendo o seguinte cálculo usando o GROMACS. Consideramos três oligômeros de trans-PA: C_4H_6 , C_8H_{10} e $C_{12}H_{14}$. As morfologias das cadeias foram otimizadas com o programa GAMMES² e em seguida alteramos o diedro central, *mantendo todos os demais graus de liberdade morfológicos fixos* (não houve uma otimização para cada ângulo diedral escolhido). Fornecemos essas morfologias como entrada no GROMACS e extraímos o valor da energia total (soma de todos os potenciais presentes no campo de força) para cada campo de forças.

Cabe notar que essa maneira de escolher o melhor campo de força para uma dada aplicação difere do procedimento usual que geralmente extrai da dinâmica do sistema, obtida com um dado campo de forças, alguma propriedade física comparável com dados experimentais. Recorremos a essa maneira dado que o potencial de torção do trans-PA, objeto de estudo desse trabalho, não é diretamente acessível experimentalmente.

Os resultados são mostrados na Figura 29.

Claramente o campo de forças UFF* é o único que concorda qualitativamente com o resultado da Figura 28. Na Figura 30 mostramos os potenciais de torção obtidos com o UFF* para os três oligômeros juntamente com os resultados da Figura 28 para os mesmos oligômeros. Nota-se um acordo quantitativo razoável. A explicação para o UFF* não

² Através do método de Hartree-Fock considerando a base 6-311G.

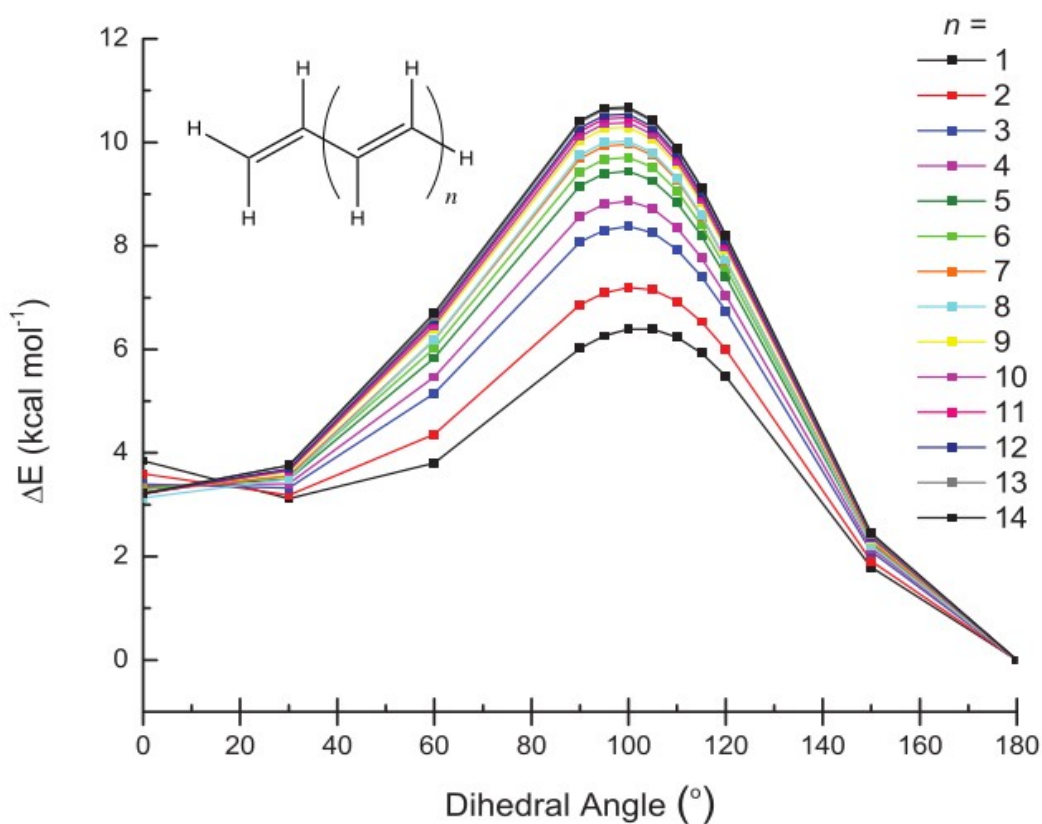


Figura 28 – Potencial de torção de diferentes oligômeros de trans-PA $C_{2n}H_{2n+2}$. Figura retirada da Referência [35]

ser capaz de diferenciar oligômeros de tamanhos diferentes está no fato dele não incluir interações Coulombianas [36], e dessa forma os gráficos obtidos são, essencialmente, o potencial de torção incluído no campo que, como se vê, reproduz muito razoavelmente os resultados da referência [35], pelo menos para as maiores cadeias. Outro ponto importante a se notar é que, em [35], o ângulo diedral foi fixado e os demais graus de liberdade foram otimizados. No nosso cálculo os demais graus de liberdade foram mantidos fixos e iguais aos obtidos na otimização sem restrição.

Apesar desses pormenores, esses resultados servem o propósito de justificar a nossa opção pelo campo de forças UFF*. A opção de usar um outro pacote de MD (diferente do GROMACS) com o campo UFF completo (com interação Coulombiana) faz parte de nossos planos para o futuro.

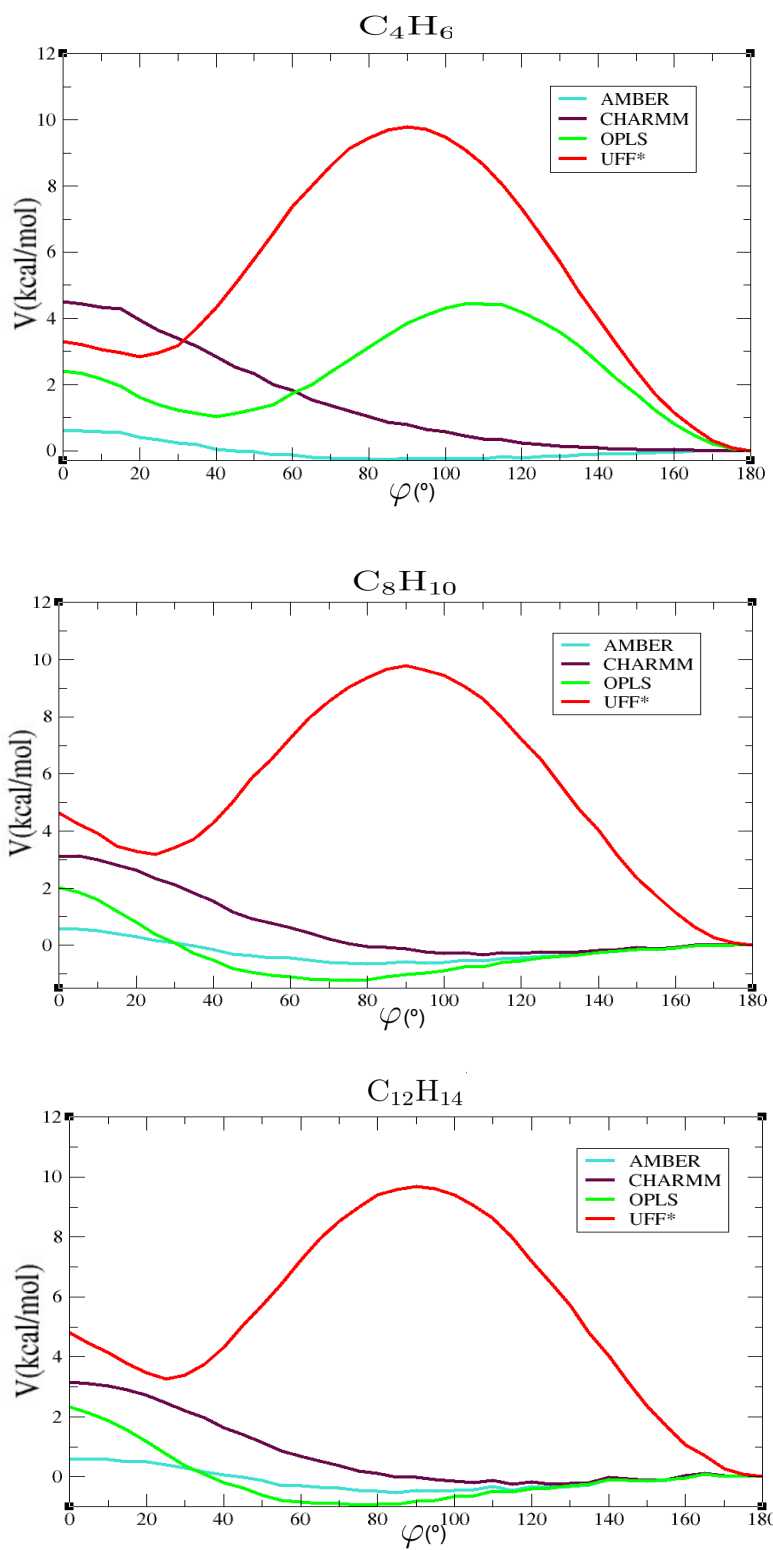


Figura 29 – Gráfico da energia potencial em função do ângulo diedral central da cadeia, para o oligômero C_4H_6 , C_8H_{10} , $C_{12}H_{14}$ do trans-PA obtida com 4 diferentes campos de força.

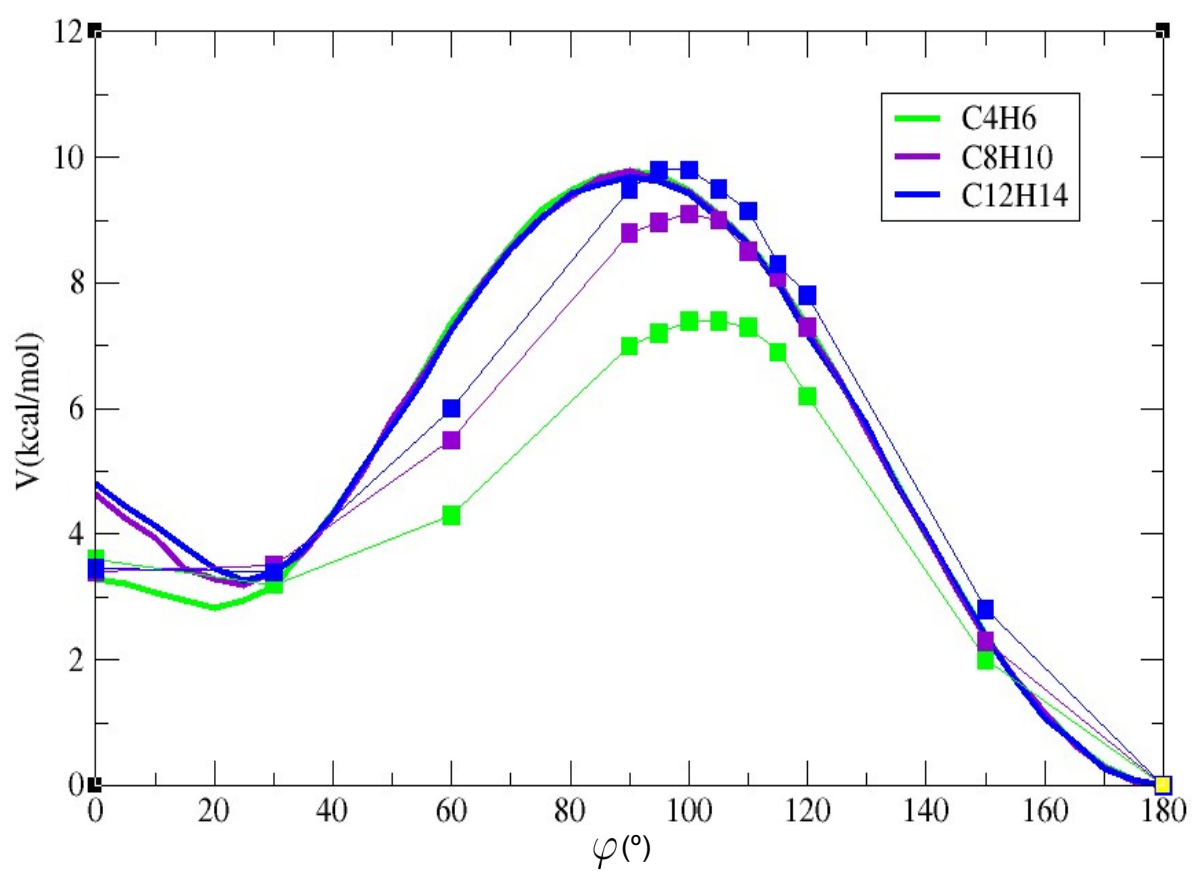


Figura 30 – Gráfico da energia potencial em função do ângulo diedral central da cadeia, considerando as oligômeros C_4H_6 (verde), C_8H_{10} (roxo) e $C_{12}H_{14}$ (azul) do trans-PA, obtida com o campo de forças UFF* (linha) comparada com os resultados do artigo [35] (pontos).

3.2.2 Ensembles

Ao longo de uma simulação por MD, podemos manter constantes alguns parâmetros termodinâmicos: NVT , NpT , NVE ou μVT , onde N representa o número de partículas, V o volume, p a pressão, T a temperatura, μ o potencial químico e E a energia.

Para a nossa simulação de MD utilizamos o ensemble NVT . Nesse ensemble, o número de moléculas, o volume e a temperatura são mantidos fixos, atendendo diretamente nossas necessidades, pois queríamos simular uma única molécula isolada em equilíbrio térmico. A temperatura foi mantida fixa utilizando o termostato de Berendsen [37][38].

Toda simulação de MD envolve o uso de condições de contorno periódicas. Como queríamos fazer a dinâmica de uma molécula isolada, tomamos o cuidado de escolher o lado do cubo do volume V de modo a evitar interações com moléculas imagem. Como o raio de corte [39][40] das interações não-ligadas foi escolhido como sendo igual ao comprimento da molécula, tivemos que fixar o lado do cubo do volume V como sendo superior a duas vezes o raio de corte, veja Figura 31. Os valores usados para o raio de corte e para o lado da caixa para os quatro oligômeros de trans-PA usados nas simulações descritas abaixo são mostrados na tabela 2.

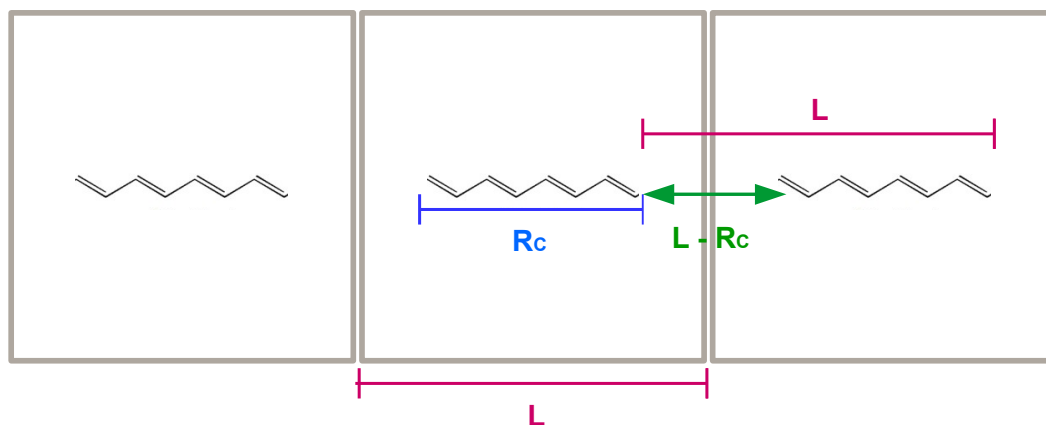


Figura 31 – Ilustração da célula de simulação central sendo replicada de modo produzir condições de contorno periódicas. R_c é o raio de corte das interações não-ligadas e L é o lado da célula cúbica. Tomamos $R_c=L$ nos nossos cálculos

| Molécula | Extensão (nm) | Raio de corte (nm) | comprimento da caixa de simulação (nm) |
|---------------------------------|---------------|--------------------|--|
| C ₁₂ H ₁₄ | 1,3 | 1,3 | 5,54 |
| C ₁₆ H ₁₈ | 1,8 | 1,8 | 6,04 |
| C ₂₀ H ₂₂ | 2,3 | 2,3 | 6,53 |
| C ₂₄ H ₂₆ | 2,8 | 2,8 | 7,03 |

Tabela 2 – Informações sobre a caixa de simulação para oligômeros de trans-PA.

3.2.3 Passo de tempo dt da simulação

Quando realizamos uma simulação por MD, um sistema de equações de Newton é integrado numericamente com um passo de tempo fixado. Para a integração numérica ser confiável, esse passo de tempo tem que ser substancialmente menor que a menor escala de tempo do sistema molecular.

A escolha do passo de tempo dt depende fundamentalmente da molécula simulada e das condições físicas impostas sobre o sistema molecular. Os valores mais utilizados como dt em simulações são: 1 fs; 2 fs ou 5 fs. 1 fs é utilizado quando as moléculas são flexíveis; 2 fs quando as moléculas são semi-flexíveis e 5 fs quando as moléculas são rígidas [41].

Como queríamos fazer simulações muito extensas temporalmente, pela razão exposta no capítulo anterior (tatear o máximo possível de microestados do sistema), procuramos as condições que permitissem utilizar o maior dt possível. Para ter uma noção das menores escalas de tempo envolvidas nos oligômeros de trans-PA obtivemos os períodos dos 21 modos normais de vibração da molécula de C₃H₆ (escolhida por ser a menor molécula com ligações C–C, C=C e C–H) utilizando o programa GAUSSIAN³ Veja tabela 3.

Na Figura 32 são mostrados os movimentos atômicos característicos de alguns dos modos normais. Claramente os modos de menor período (10 fs) correspondem a alterações do comprimento e do ângulo das ligações C–H (essa é a razão do uso $dt \sim 1$ fs em simulações de MD sem restrições). Os modos normais que envolvem alterações das posições relativas dos carbonos ocorrem com períodos maiores ou da ordem de 20 fs.

Percebendo que haveria um ganho de tempo computacional caso mantivéssemos as ligações C–H fixas, procuramos pacotes de MD que implementassem isso de modo simples e nossa escolha recaiu sobre o GROMACS (após uma tentativa, sem sucesso, de implementar isso no pacote *Density Functional Based Tight Binding* – DFTB).

Com a ligação C–H fixa, usamos $dt = 2$ fs em todas as nossas simulações.

No próximo capítulo iremos apresentar os resultados obtidos com as simulações de MD, realizadas com os parâmetros descritos nesse capítulo.

³ Através do método de DFT e do funcional B3LYP considerando a base STO (Slater-type orbital).

| Modos normais | Período (fs) |
|---------------|--------------|
| 1 | 188 |
| 2 | 76,6 |
| 3 | 54,4 |
| 4 | 33,9 |
| 5 | 33,4 |
| 6 | 32,7 |
| 7 | 30,0 |
| 8 | 28,8 |
| 9 | 26,2 |
| 10 | 23,5 |
| 11 | 21,4 |
| 12 | 21,0 |
| 13 | 19,9 |
| 14 | 19,8 |
| 15 | 17,8 |
| 16 | 10,1 |
| 17 | 9,83 |
| 18 | 9,70 |
| 19 | 9,68 |
| 20 | 9,57 |
| 21 | 9,41 |

Tabela 3 – Tabela contendo modos normais de vibração e períodos do oligômero C₃H₆.

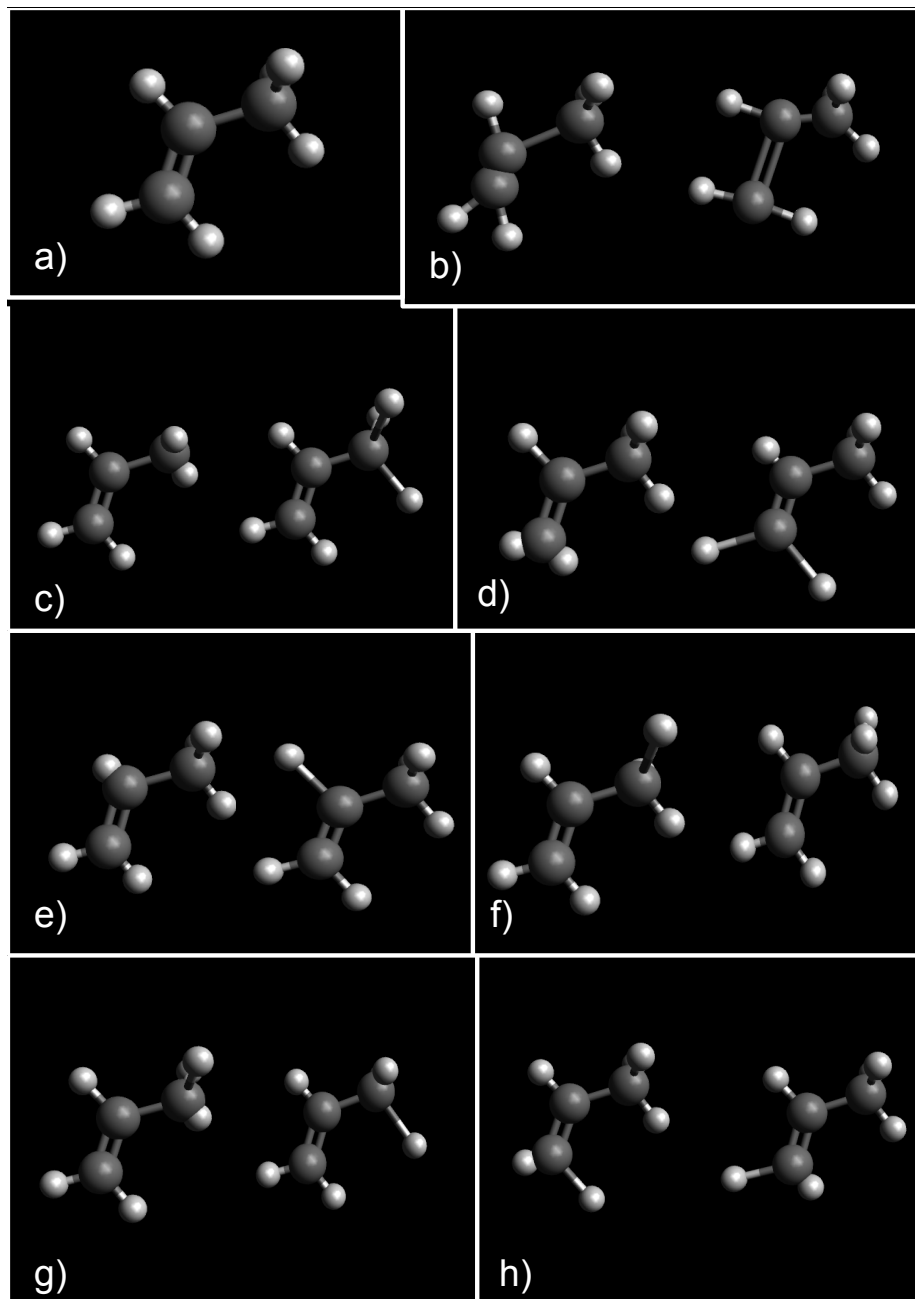


Figura 32 – Ilustração de alguns modos vibracionais da tabela 3. São mostradas as posições atômicas em dois instantes de tempo diferentes. Em (a) Molécula de C_3H_6 em equilíbrio; (b) Ilustração do modo normal 15, o modo mais rápido envolvendo vibrações que ocorrem nas ligações C–C. Ilustração dos modos que envolvem as ligações C–H. (c) modo normal 16; (d) modo normal 17; (e) modo normal 18; (f) modo normal 19; (g) modo normal 20 e (h) modo normal 21.

4 Rigidez de conjugação obtida das simulações de MD

As simulações de MD, como já foi dito anteriormente, foram realizadas com o programa GROMACS usando o campo de forças UFF*. Consideramos quatro oligômeros de poliacetileno de diferentes tamanhos, $C_{12}H_{14}$, $C_{16}H_{18}$, $C_{20}H_{22}$ e $C_{24}H_{26}$. Para cada oligômero foram realizadas três simulações com temperaturas 300 K, 600 K e 900 K. Em todas as simulações as cadeias são isoladas em sua caixa de simulação (evitamos interação da cadeia com suas imagens periódicas).

O tempo de simulação tinha que ser longo o suficiente para conseguirmos uma quantidade razoável de amostras por valor de ângulo diedral da ligação C–C central. A fixação das ligações C–H permitiu usar $dt = 2$ fs como o passo temporal, como o tempo total de simulação foi de 6 ns. Assim obtivemos um total de 3×10^6 amostras por oligômero em cada temperatura.

4.1 A densidade de probabilidade do ângulo diedral central

Os carbonos e os hidrogênios de cada cadeia, foram numerados de maneira ordenada em seus arquivos de entrada. Extraímos de cada amostra o valor do ângulo diedral mais central de cada cadeia, envolvendo carbonos C=C–C=C. A numeração dos átomos e o átomos envolvidos no ângulo diedral central são mostrados na Figura 33.

O ângulo diedral seguiu a convenção mostrada na Figura 27. Com essa convenção, o trans-PA plano tem ângulo diedral 180° em todas as ligações C–C.

A Figura 34 apresenta os histogramas gerados para cada oligômero simulado nas três diferentes temperaturas. O histograma foi obtido contando o número de amostras que apresentavam o ângulo diedral central em uma faixa pequena em torno de cada valor entre -180° e 180° . Os histogramas foram normalizados de modo que a integração completa resulta igual a 1. Dessa forma a Figura 34 mostra a densidade de probabilidade $p_i(\varphi)$ da Eq. (2.8).

Os quatro oligômeros mostram uma maior probabilidade para o ângulo diedral 180° , que é o ângulo diedral do trans-PA plano. Com o aumento da temperatura, o ângulo de 180° se torna menos provável e o ângulo de 0° se torna mais provável, esse último ângulo é o ângulo diedral do cis-PA plano. Portanto, a Figura 34 ilustra a introdução de defeitos cis por efeitos térmicos nos oligômeros de trans-PA.

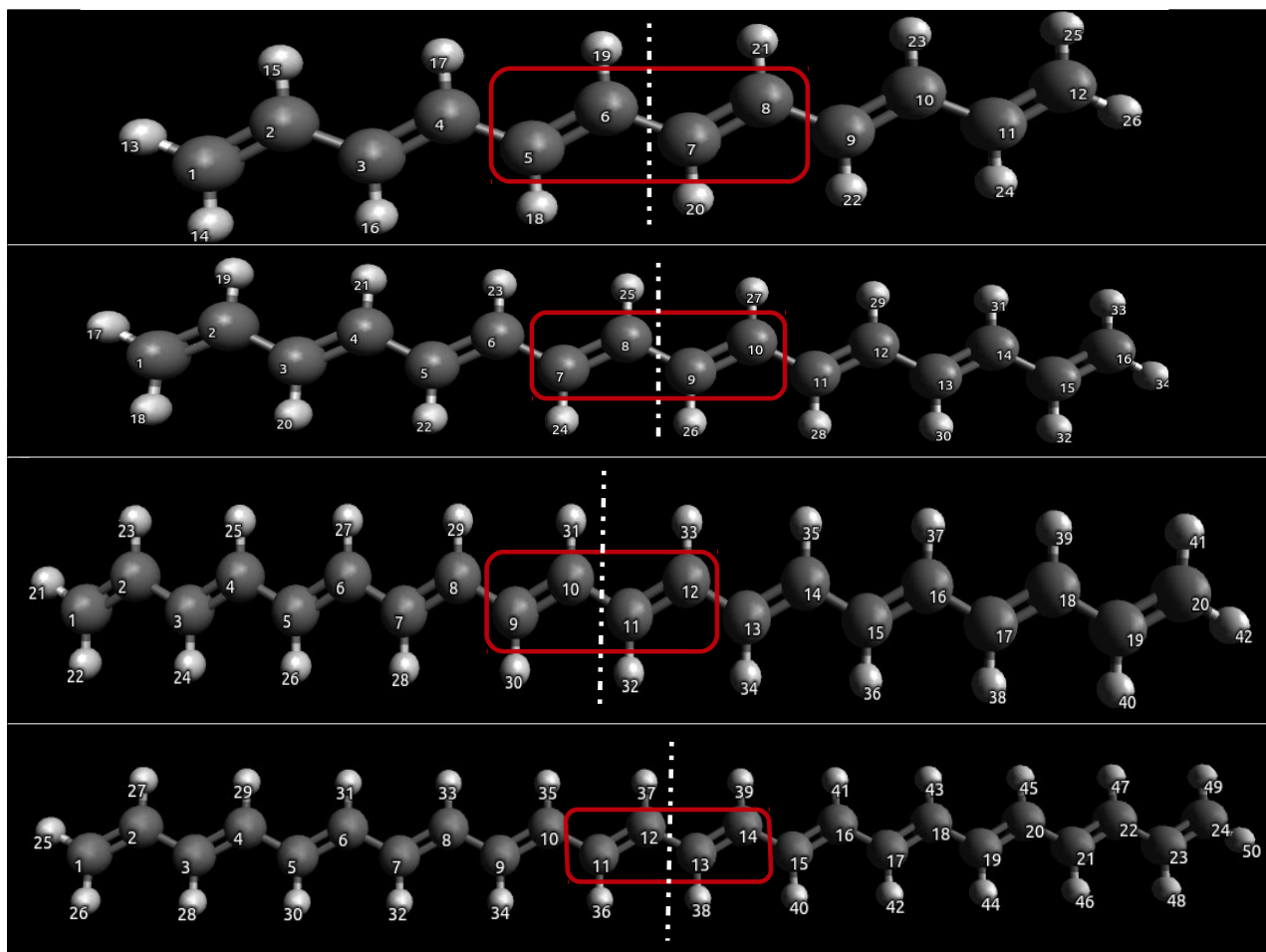


Figura 33 – Ilustração da numeração ordenada dos carbonos e hidrogênios dos quatro oligômeros de poliacetileno simulados. O retângulo vermelho destaca os átomos envolvidos no diedro analisado e a linha tracejada mostra onde ocorre a quebra de conjugação por torção. Em (a) temos a oligômero de $C_{12}H_{14}$, em (b) $C_{16}H_{18}$, em (c) $C_{20}H_{22}$ e em (d) $C_{24}H_{26}$.

Consideramos apenas o ângulo diedral central dos oligômeros para minimizar efeitos de borda. Para determinar para que tamanho de oligômero os efeitos de borda na distribuição do diedro central se tornam desprezíveis, mostramos de novo, na Figura 35, as densidades de probabilidade dos dois oligômeros mais longos nas diferentes temperaturas. Tomamos essa Figura como evidenciando que a distribuição do diedro central do oligômero $C_{24}H_{26}$ representa adequadamente a distribuição de ângulos diedrais de qualquer ligação C–C no PA, suficientemente longe dos extremos da cadeia.

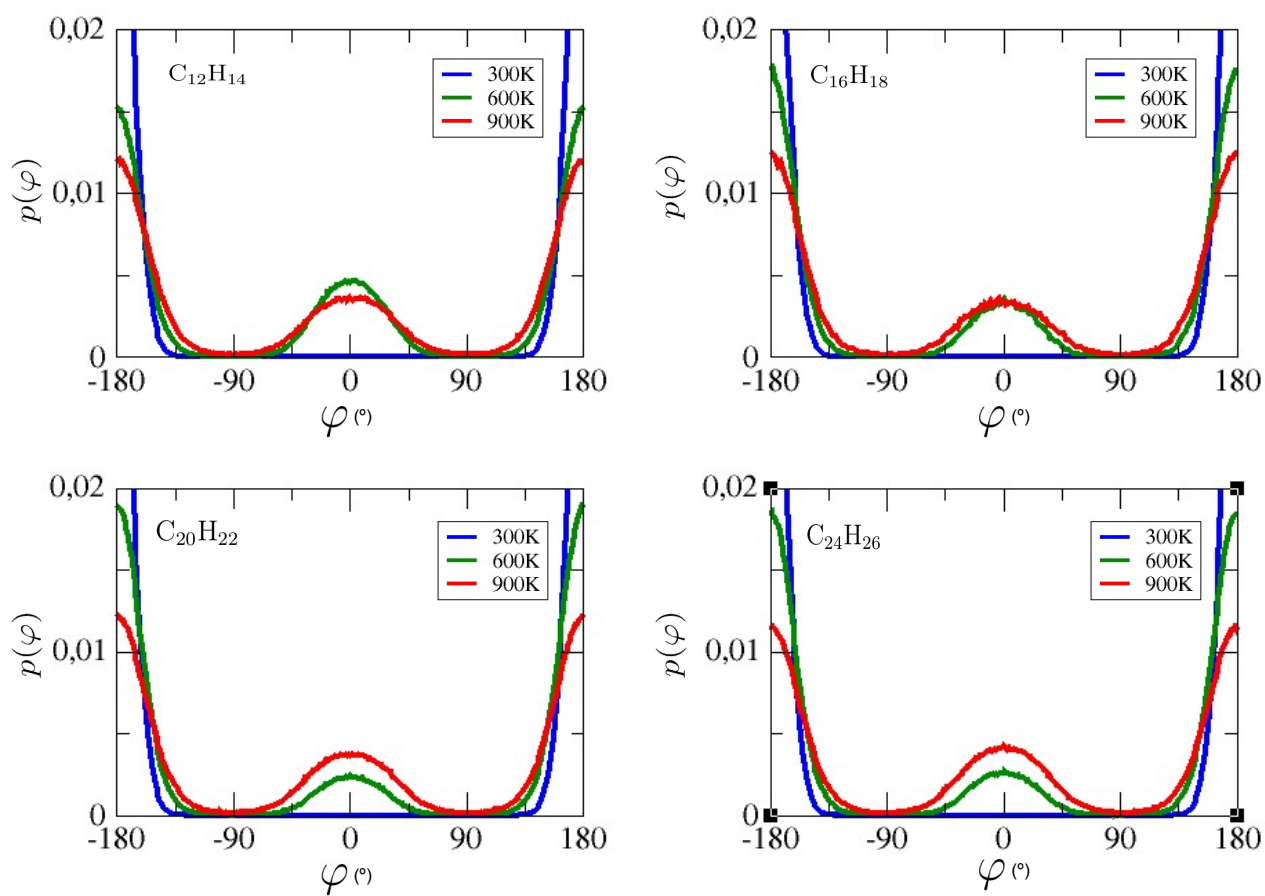


Figura 34 – Densidade de probabilidade para o ângulo diedral central dos oligômeros $C_{12}H_{14}$; $C_{16}H_{18}$; $C_{20}H_{22}$ e $C_{24}H_{26}$. Nas temperaturas 300 K, 600 K e 900 K.

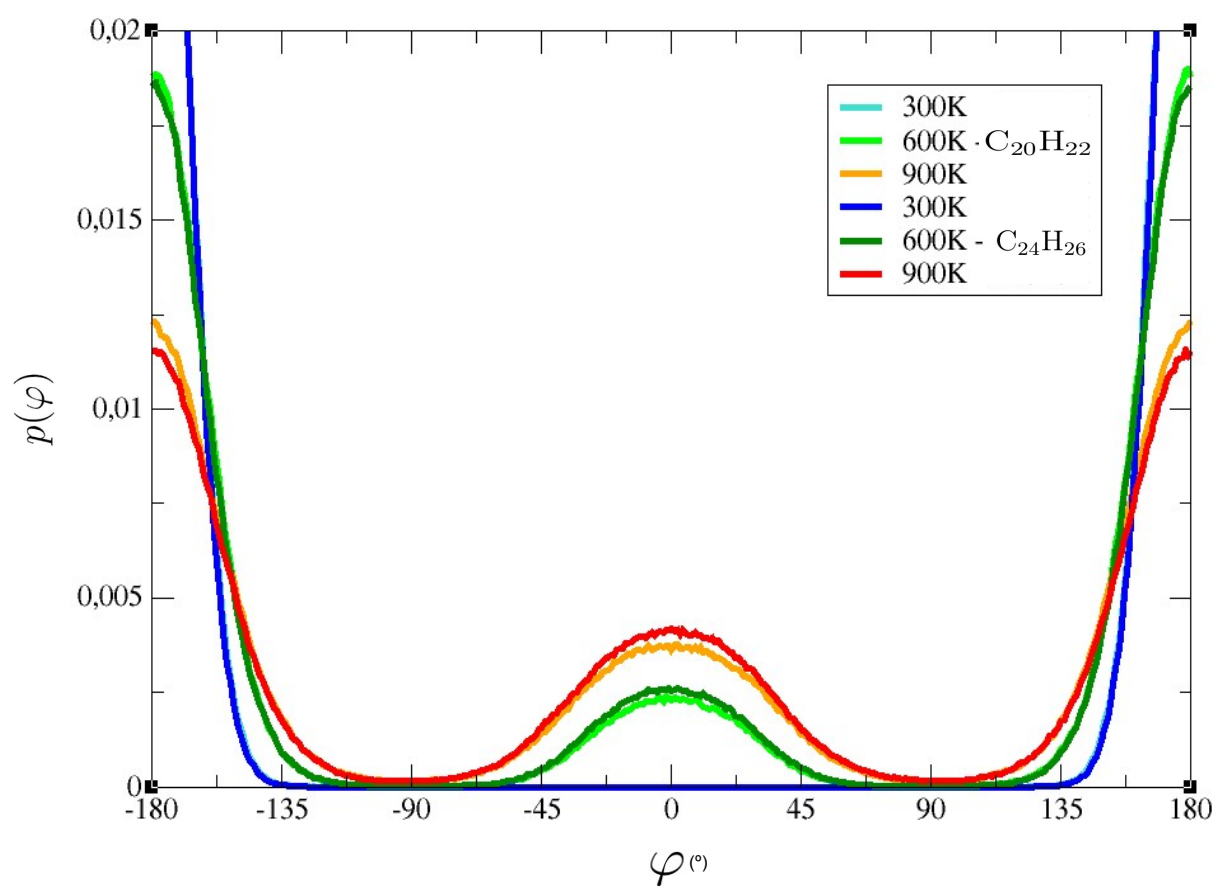


Figura 35 – Distribuição dos ângulos diedrais centrais dos três oligômeros maiores em três temperaturas diferentes. Observe a convergência na distribuição do $C_{24}H_{26}$.

4.2 Os Potenciais Efetivos de Torção Diedral

Embora não sejam necessários para obter a distribuição de segmentos conjugados, calculamos os potenciais efetivos de torção diedral usando, ver Equação (2.10),

$$V(\varphi, T) = -kT \log p(\varphi), \quad (4.1)$$

onde $p(\varphi)$ é a densidade de probabilidade do ângulo diedral central do oligômero na temperatura T .

Na Figura 36 apresentamos os resultados correspondentes às densidades de probabilidade apresentadas na Figura 34. A temperatura de 300 K foi omitida por não termos obtido um número significativo de amostras para representar $p(\varphi)$ com precisão nos ângulos em torno de 0° . Essa temperatura demanda um tempo de simulação de MD maior do que 6 ns para ser capaz de produzir $V(\varphi, T)$ com precisão.

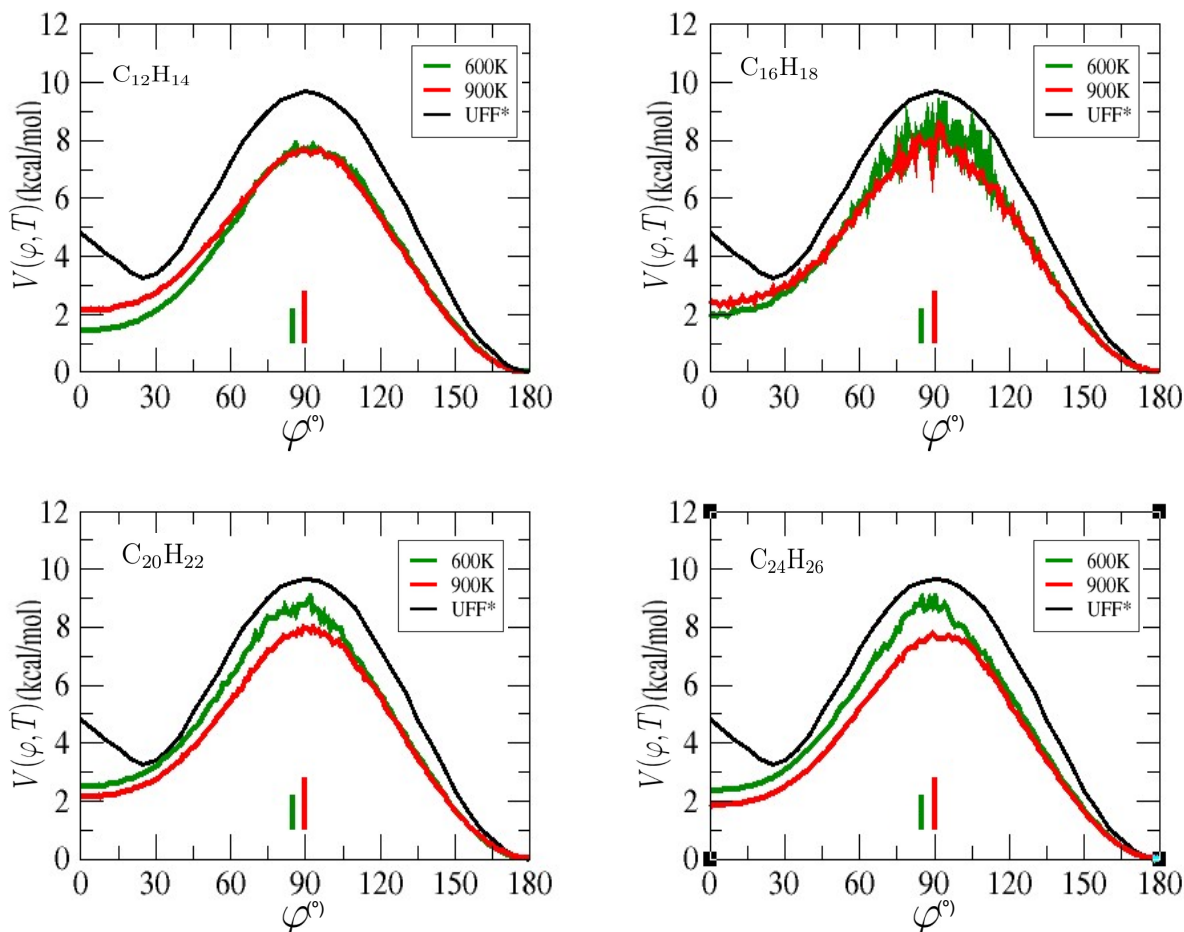


Figura 36 – Potencial efetivo de torção do diedro central dos oligômeros $C_{12}H_{14}$; $C_{16}H_{18}$; $C_{20}H_{22}$ e $C_{24}H_{26}$. Em duas diferentes temperaturas comparado com o potencial de torção de cadeia rígida da Figura 29(c). Para auxiliar na leitura do gráfico, mostramos a energia kT_{600K} (barra verde) e kT_{900K} (barra vermelha).

Nas Figura 36 apresentamos o potencial efetivo na mesma forma como a usada nas Figuras 29-30 do capítulo 3, considerando apenas a faixa de ângulos entre 0° e 180° e

fixando o valor do potencial em 180° como sendo igual a zero (o potencial (4.2) é definido a menos de uma constante aditiva).

Mostramos nessas Figuras esses potenciais juntamente com o potencial diedral obtido, como na Figura 30, fazendo uma torção diedral controlada no diedro central porém com o resto da cadeia mantida *rígida* (curva preta)¹. A Figura 36 mostra uma (pequena) dependência dos potenciais efetivos (4.2) com a temperatura. A diferença entre os potenciais efetivos (curvas vermelha e verde) e o potencial de cadeia rígida (curva preta) é o resultado da liberdade de movimento dos lados da cadeia à esquerda e à direita do diedro torcido.

Três coisas devem ser observadas da Figura 36:

A primeira é a diferença entre o potencial de torção diedral obtido com morfologia fixa (curvas pretas) e o potencial efetivo (4.1) obtido da integração parcial de graus de liberdade (curvas vermelhas e verdes). Conforme mencionado ao fim do capítulo 2, apenas os últimos potenciais são relevantes no processo de *coarse graining*, veja Equação (2.5). Para determinar parâmetros de modelos *coarse grained* necessariamente precisamos somar sobre vários microestados, o valor da energia de um único microestado, como o calculado na Referência [35], é inútil para esse propósito. O potencial efetivo (4.1), por envolver uma soma sobre microestados, é de fato uma energia livre (i.e. inclui efeitos entrópicos), ao passo que o potencial de cadeia rígida, por envolver um único microestado, é uma energia simples.

A segunda é a diminuição da barreira de torção (barreira que tem que ser transposta para o ângulo diedral passar de 180° para 0°) das curvas vermelhas e verdes em comparação com a curva preta. Isso significa que, ao permitir que a cadeia experimente múltiplas conformações, ela "acaba encontrando" maneiras mais eficientes de torcer o diedro.

A terceira é a pequena dependência do potencial efetivo com o tamanho da cadeia, veja Figura 37, e com a temperatura, veja Figura 36. Isso é, provavelmente, consequência da ausência de cargas no campo UFF*. Reproduzir esses cálculos com o campo UFF original está nos nossos planos para o futuro.

Com a relação à dependência do potencial efetivo de torção com o tamanho da cadeia, Figura 37, vê-se que essa dependência é muito mais acentuada no caso do potencial efetivo que no caso do potencial "rígido" (obtido com a morfologia fixa) mostrada na Figura 30. Isso é devido aos fatores entrópicos presentes na Figura 37 e ausentes na Figura 30.

¹ O mesmo pode se dizer do potencial de torção da Figura 28, tirada da Referência [35]

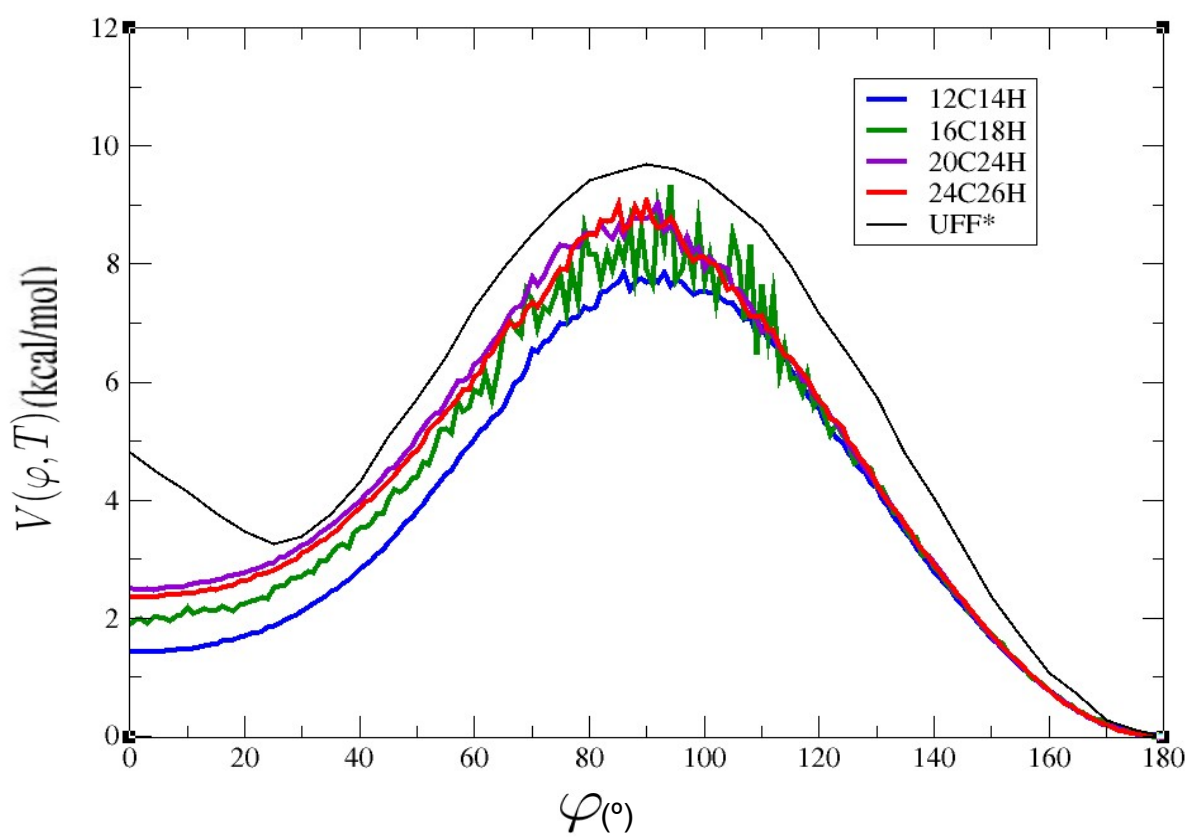


Figura 37 – Potencial efetivo de torção do diedro central dos oligômeros $C_{12}H_{14}$, $C_{16}H_{18}$, $C_{20}H_{22}$ e $C_{24}H_{26}$, a 600K comparado com o potencial de torção de cadeia rígida da Figura 29(c). Vê-se uma convergência com o aumento do tamanho do oligômero.

4.3 A rigidez de conjugação do polímero em rede

Conforme mencionado no capítulo 2, queríamos modelar o polímero em um polímero em rede com rigidez homogênea de modo a poder usar a fórmula (2.1). Obtivemos o parâmetro p dessa fórmula integrando a densidade de probabilidade do ângulo diedral central do oligômero $C_{24}H_{26}$ na faixa de ângulos onde se considerou que a conjugação era preservada, ver Equação (2.9) e Figura 38.

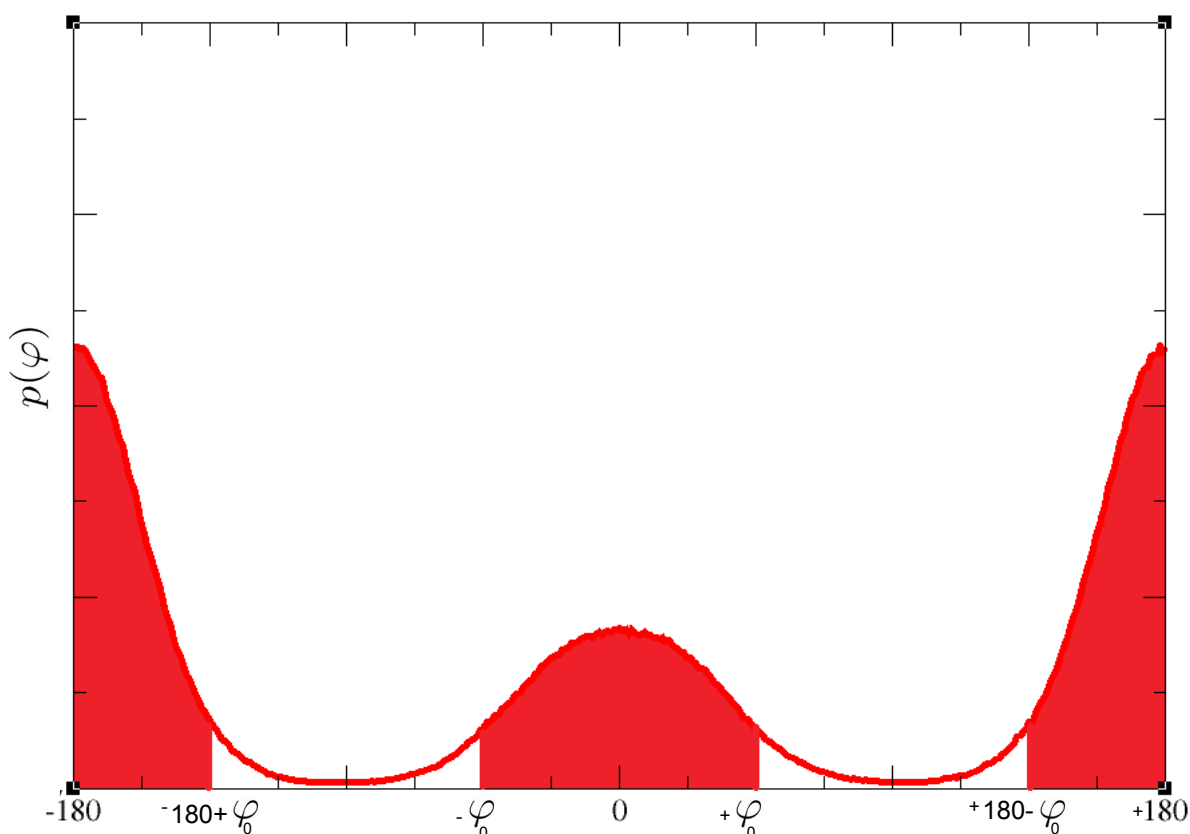


Figura 38 – Densidade de probabilidade do ângulo diedral central do oligômero $C_{24}H_{26}$. Para se obter o parâmetro de rigidez p integramos a densidade de probabilidade na faixa de ângulos (destacada em vermelho) onde se considerou que a conjugação era preservada. A faixa de ângulos depende do ângulo crítico de torção diedral φ_0 .

Para escolher a faixa de ângulos diedrais que preservam a conjugação no PA teríamos que fazer um cálculo de estrutura eletrônica de uma cadeia de trans-PA com uma rotação diedral controlada, exatamente como em [35], focando na distribuição espacial do HOMO e do LUMO e usando algum critério *ad hoc* de localização, por exemplo o sugerido na seção 2.2.2. Esse cálculo é custoso computacionalmente pois deve envolver um oligômero suficientemente longo para evitar efeitos de borda, e provavelmente só pode ser feito com métodos semi-empíricos.² Esse cálculo está em nossos planos para o futuro e servirá

² O cálculo da Referência [35] é *ab initio*, mas note o pequeno número de pontos na Figura 28.

também para avaliar se, conforme sugerido pelo modelo *tight-binding* simples do capítulo 2, uma torção diedral cis em meio a uma cadeia trans realmente preserva a conjugação.

Como não fizemos o cálculo (nem encontramos cálculos desse tipo para o PA na literatura) adotamos a atitude prática de avaliar como a rigidez de conjugação p é afetada pelo ângulo crítico. Na Figura 39 mostramos p , calculado integrando $p(\varphi)$ da Figura 34 (referente a $C_{24}H_{26}$) na faixa $[-\varphi_0, \varphi_0] \cup [180^\circ - \varphi_0, 180^\circ + \varphi_0]$, como função de φ_0 entre 0° e 90° nas três temperaturas (300 K, 600 K e 900 K) consideradas.

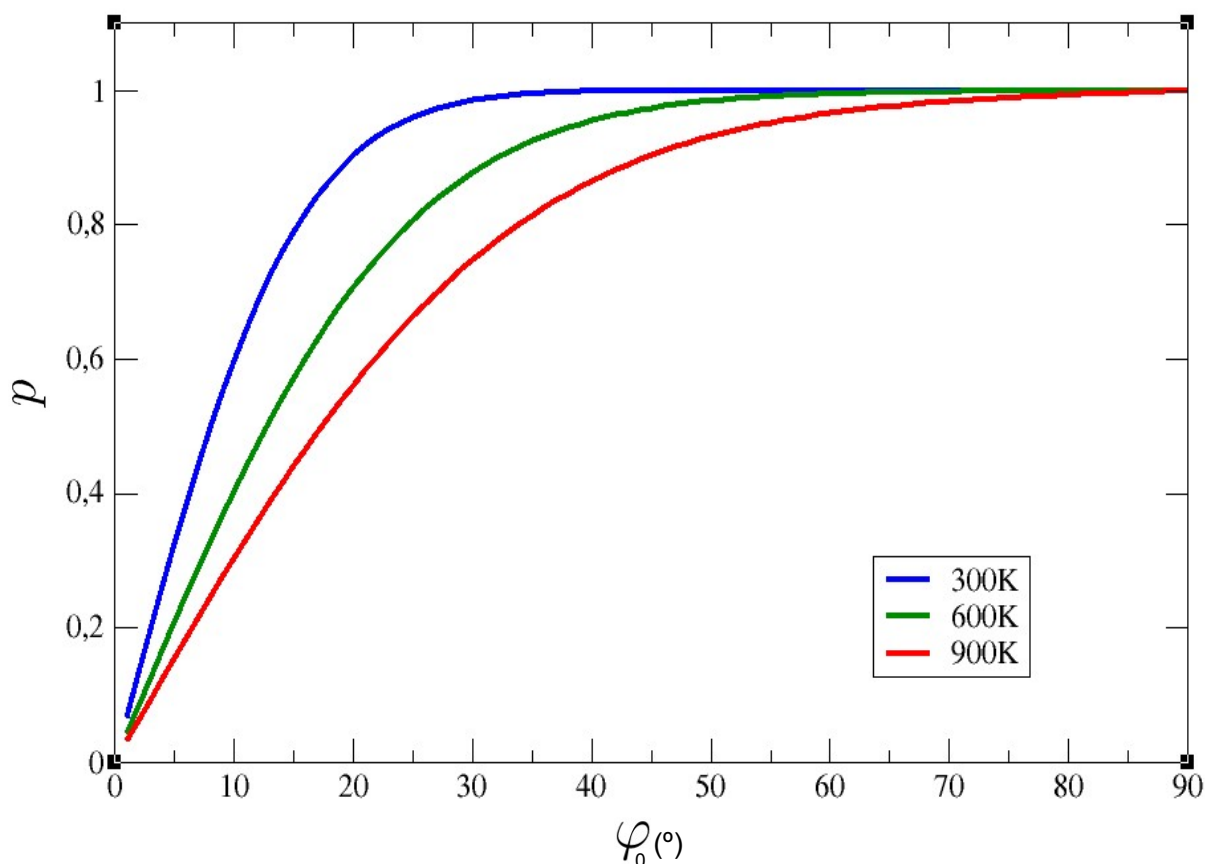


Figura 39 – Rigidez de conjugação contra o ângulo crítico de torção diedral φ_0 que preserva a conjugação, obtida usando a Equação (2.9), a densidade de probabilidade de ângulo diedral da Figura 34 e tomando a faixa de ângulos diedrais que preservam a conjugação como sendo $\Delta\varphi = [-\varphi_0, \varphi_0] \cup [180^\circ - \varphi_0, 180^\circ + \varphi_0]$.

A Figura 39 mostra como a rigidez diedral aumenta com a diminuição da temperatura, i.e. para qualquer escolha de ângulo crítico φ_0 temos

$$p_{300K} > p_{600K} > p_{900K}. \quad (4.2)$$

Na Figura 40 mostramos a distribuição de tamanhos de segmentos conjugados do oligômero $C_{24}H_{26}$ do PA prevista pela fórmula (2.1)³ supondo que $\varphi_0 = 30^\circ$ (uma esco-

³ Usando $N = 12$ naquela expressão.

lha arbitrária do ângulo crítico de torção que causaria uma quebra de conjugação). Na Referência [20], por exemplo, se usou (sem justificativa) $\varphi_0 = 40^\circ$.

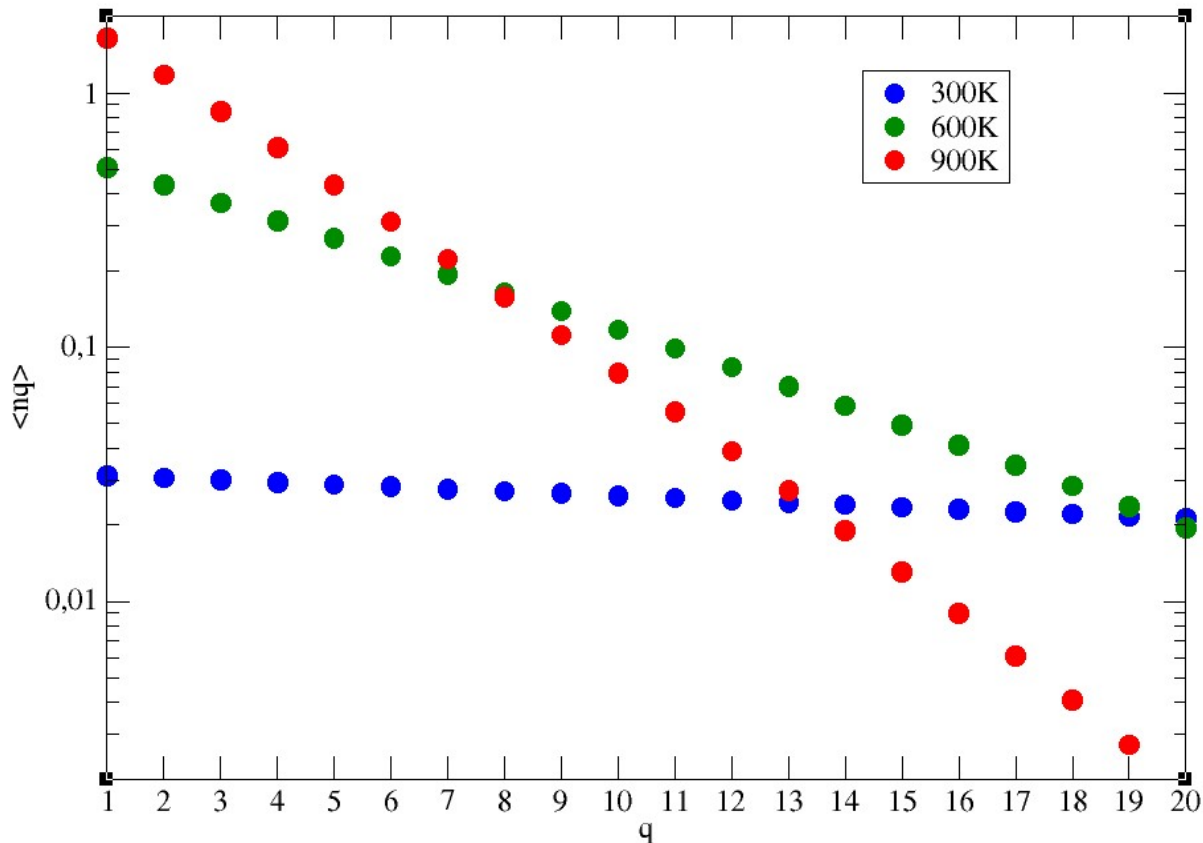


Figura 40 – Distribuição de segmentos conjugados do oligômero $C_{24}H_{26}$ do PA prevista pela fórmula (2.1) (admitindo $N=20$) e supondo que $\varphi_0 = 30^\circ$ é o ângulo crítico de torção diedral que quebra a conjugação no PA.

Essa última figura cumpre o objetivo proposto na introdução de previsão da distribuição de segmentos conjugados de uma cadeia isolada de PA. Esperamos ter deixado claro que o que foi feito para o PA poderia ter sido feito para qualquer outro polímero conjugado.

4.4 Aplicação – O Espectro de Absorção do PPV

A motivação apresentada na introdução, de que a distribuição de segmentos conjugados era peça chave no espectro de foto-absorção (FA) do polímero em solução e na forma de um filme amorfo, pode ser ilustrada com uma figura. Tomando o espectro de FA calculado de oligômeros de PPV, Figura 13 retirada da Referência [17], e ignorando o efeito da vizinhança (ou do solvente no caso do polímero em solução) temos que o espectro de FA

do filme amorfo seria

$$A(\omega) = \sum_{q=1}^N n_q A_q(\omega), \quad (4.3)$$

onde n_q é a quantidade de segmentos conjugados de tamanho q e A_q é o espectro de foto-absorção (FA) do segmento de tamanho q^4 . A Figura 41 abaixo mostra como ficaria o espectro de FA do filme amorfo de PPV se n_q tivesse uma forma exponencial como a da equação (2.1). Mostramos na Figura o resultado para $N = 20$ e cinco valores diferentes da rigidez p . Um espectro típico de absorção de um filme de PPV (que contém contribuições de regiões cristalinas e amorfas) é mostrado na Figura 42, retirado da Referência [42].

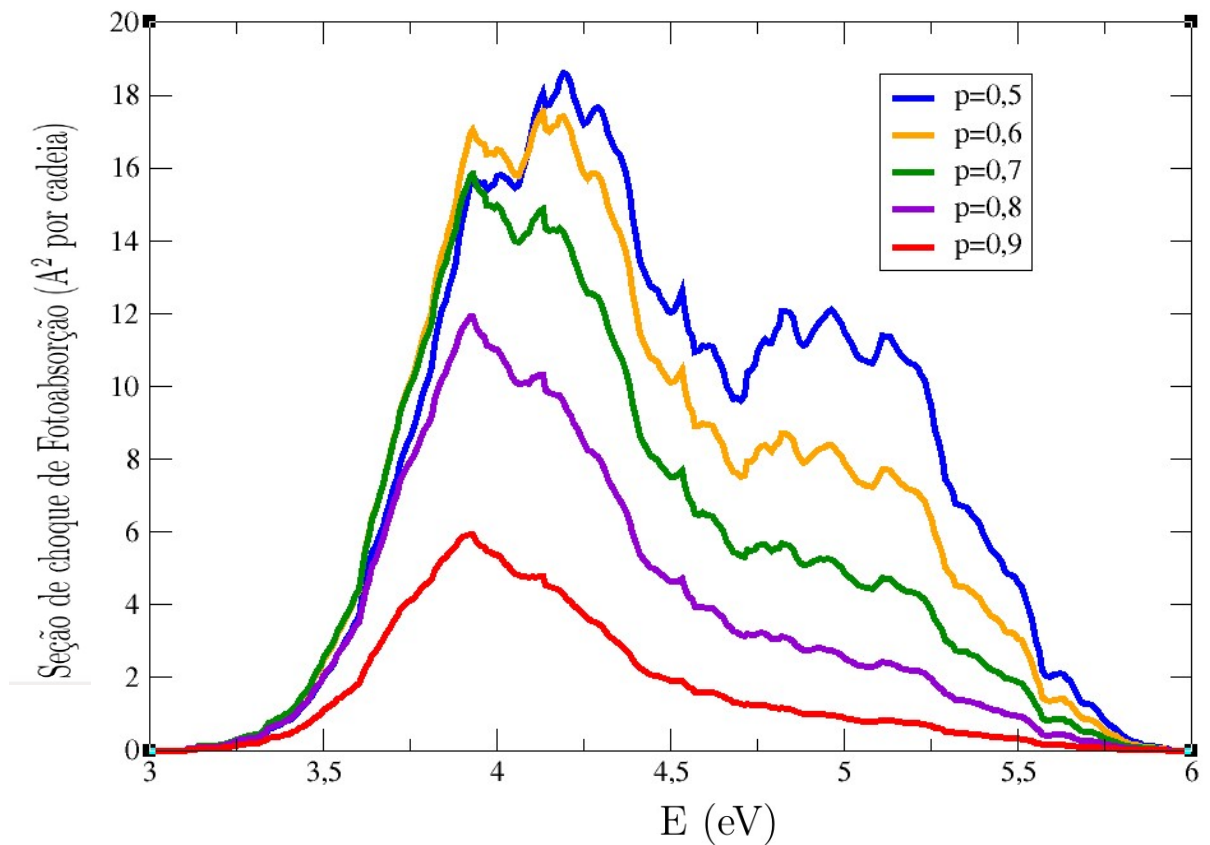


Figura 41 – Seção de choque de FA por cadeia de um filme amorfo de PPV obtida usando (4.3), n_q da Equação (2.1) (admitindo $N = 20$) e o espectro de FA dos oligômeros da Figura 13. As cinco curvas correspondem a diferentes possíveis valores da rigidez p usada na Equação (2.1).

A Figura 41 sugere que o espectro de FA devido à região amorfa inicia em 3,5 eV, isso corresponde (aproximadamente) à segunda estrutura do espectro experimental da Figura 42 (pontos vermelhos). Observando a Figura 14, vemos que, de fato, a primeira

⁴ No trabalho [17] o segmento elementar do PPV foi tomado como sendo um anel fenílico mais uma ligação vinílica.

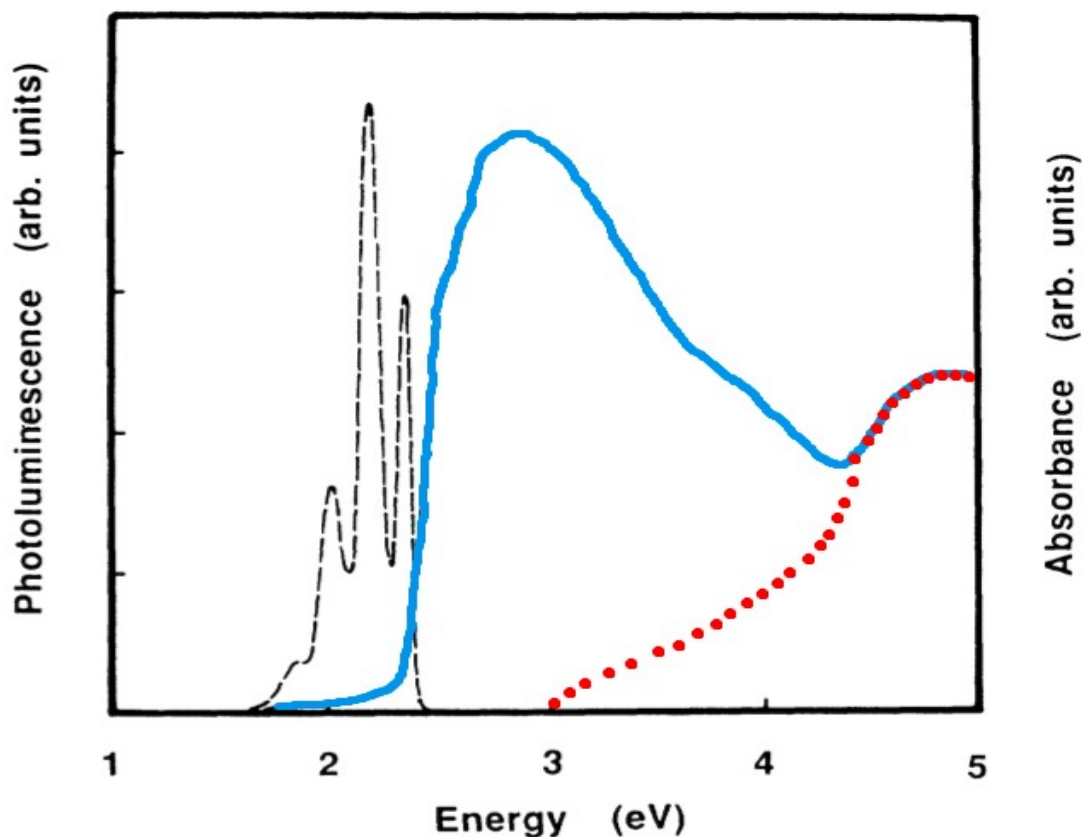


Figura 42 – Espectro de foto-absorção (curva azul) e fotoluminescência (curva preta tracejada) de um filme de PPV. Os pontos vermelhos identificam a provável contribuição da fase amorfa para o espectro de foto-absorção. Adaptada da Referência [42].

estrutura em espectros de FA de filmes poliméricos corresponde à região cristalina e a segunda estrutura à região amorfa. Na Referência [18] é indicado inclusive uma maneira de separar essas duas contribuições. Nossa contribuição com esse trabalho é um passo no sentido de prever a forma da segunda estrutura em espectros de FA como na Figura 14.

5 O Método, Análise Crítica, Conclusão

Nessa dissertação apresentamos um método para prever a distribuição de tamanhos de segmentos conjugados em polímeros conjugados.

5.1 Os passos principais do método

1. Identificação do segmento elementar do polímero conjugado, i.e. o conjunto de átomos que não é afetado por uma rotação diedral em uma ligação C–C, ver Figura 20.
2. Identificação da rotação diedral crítica que causa uma quebra de conjugação, através de um cálculo de estrutura eletrônica de um oligômero relativamente longo (para evitar efeitos de borda) onde o ângulo diedral de uma ligação C–C é variado continuamente enquanto o resto da cadeia assume uma conformação fixa (se possível relaxada). O resultado buscado do cálculo é a distribuição espacial ao longo da cadeia do HOMO e do LUMO. Através de um critério de localização, por exemplo, o sugerido na Equação (2.8), se identifica a faixa de ângulos diedrais $\Delta\varphi$ que preservam a conjugação.
3. Realizar uma simulação MD de um oligômero isolado e extrair da simulação a densidade de probabilidade de um ângulo diedral central, ver Figura 34 por exemplo. Um cuidado importante aqui é escolher um campo de forças que descreva bem o potencial de torção. Para isso é importante ter resultados *ab initio* dessa quantidade para comparar com a quantidade correspondente obtida com o campo de força, veja a comparação feita na Figura 30.
4. Integrar a densidade de probabilidade do item anterior na faixa $\Delta\varphi$ para determinar o parâmetro de rigidez p a ser usado na fórmula (2.1).

5.2 Análise Crítica

O método proposto é certamente menos custoso que a alternativa de realizar uma simulação MD com um grande conjunto de oligômeros, como o feito na Referência [20]. No entanto ele sofre de um problema sério que é a ausência de interações de vizinhança, a distribuição (2.1) é para uma cadeia ideal *isolada*. Não é certo que cadeias interagentes, ou mesmo um polímero em solução, tenha uma distribuição de tamanhos de segmentos descrita por (2.1).

O trabalho de doutoramento do aluno do grupo, Joniel Carlos Francisco Alves, visa exatamente responder a essa pergunta. Os resultados obtidos até o momento indicam que polímero em rede têm uma distribuição exponencial de tamanhos em três situações diferentes: (a) polímero ideal isolado (a cadeia pode cruzar sobre si mesma, trata-se de um passeio aleatório), veja Figura 18; (b) polímero auto excludente isolado (a cadeia não pode cruzar sobre si mesma); (c) conjunto de polímeros auto excludentes (as cadeias não podem cruzar sobre si mesmas nem sobre as vizinhas). O caso (b) é o modelo normalmente usado para um polímero em solução e o modelo (c) é o modelo normalmente usado para um filme polimérico amorfo.

Embora a fórmula (2.1) se aplique apenas ao caso (a), os outros casos devem poder ser ajustados com um p_{ef} diferente do p usado para gerar as morfologias. A auto exclusão, no caso (b), e as cadeias vizinhas, no caso (c), têm o efeito de normalizar a rigidez da cadeia individual. Esse resultado permite concluir que o método discutido aqui, que analisa uma única cadeia pode, sim, dizer algo sobre a distribuição de segmentos conjugados de um polímero em solução ou de um filme polimérico, desde que se saiba como a rigidez da cadeia individual é renormalizada pela auto exclusão (no caso de polímero em solução a renormalização deve depender da interação solvente-polímero e da interação polímero-polímero¹) ou pela presença das outras cadeias (nesse caso a renormalização deve depender da densidade de cadeias e da interação polímero-polímero). Essa questão está sendo analisada no trabalho de doutorado do aluno Joniel.

Para aplicar o método para um polímero em solução ou para um filme polimérico temos portanto que adicionar um quinto passo ao método.

5. Determinar como o solvente ou o conjunto de cadeias vizinhas renormaliza a rigidez da cadeia individual determinada no passo 3) e usar essa rigidez normalizada na expressão (2.1).

5.3 Conclusão

Como resultados principais do trabalho destacamos:

1. A idéia de realizar da soma de microestados, Equação (2.5), necessária para implementar o processo de *coarse graining* através de uma simulação de MD.
2. A discussão da diferença entre o potencial de torção diedral efetivo e o potencial de torção diedral de morfologia única.
3. O fato do método proposto ter aplicação em qualquer tipo de polímero conjugado e ser computacionalmente muito menos custoso (por envolver cálculos em uma única cadeia) que a alternativa de simular um conjunto grande de polímeros usando MD.

¹ A escolha dos parâmetros de interação polímero-solvente e polímero-polímero a ser usada no modelo em rede é um ponto delicado.

6 Trabalhos futuros

- Em retrospecto reconhecemos que nossa insistência em usar o programa GROMACS comprometeu a qualidade de nossos resultados por nos forçar a usar o campo de forças UFF* (sem interações Coulombianas) que, apesar do razoável acordo com os resultados *ab initio* (ver Figura 30), ocasionou uma artificial independência dos potenciais efetivos de torção com o tamanho do oligômero, ver Figura 37.

⇒ Pretendemos refazer a Figura 30 mas agora usando o UFF original e relaxando a geometria molecular a cada novo valor do ângulo diedral central (como feito na Figura 28, Referência [35]). Isso permitirá avaliar a qualidade do campo de forças UFF para descrever rotações diedrais.

⇒ Pretendemos refazer os cálculos de MD do capítulo 4 usando o campo de forças UFF original e sem fixar as ligações C–H (o fator dois de ganho de tempo não foi tão significativo).

- A determinação da faixa de ângulos diedrais que preserva a conjugação foi aqui inspirada por um cálculo *tight binding* extremamente simplificado, o que inclusive nos levou a acreditar que um defeito cis em uma cadeia trans não levaria à quebra de conjugação, ver Figura 23.

⇒ Pretendemos fazer um cálculo semi empírico de um oligômero relativamente longo do PA contendo uma rotação diedral controlada na ligação C–C central para, analisando a distribuição espacial do HOMO e do LUMO, determinar a faixa de ângulos que preserva a conjugação (será curioso verificar, se de fato, um defeito cis não quebra a conjugação da cadeia trans).

Referências

- [1] A. Y. Grosberg e A. R. Khoklov. *Giant Molecules: Here, There, and Everywhere*. Academic Press (1997).
- [2] T. Alfrey e E. F. Gurnee, *Polímeros Orgânicos: séries de textos básicos de ciências dos materiais*. Editora Edgard Blücher Ltda (1971).
- [3] S. V. Canevallo *Ciência dos Polímeros, um texto básico para tecnólogos e engenheiros*, Artliber editora ltda (2006).
- [4] F. W. Billmeyer, *Textbook of polymer science*. <http://http://pt.scribd.com/doc/59751955/Textbook-of-Polymer-Sciencescribd.1976>.
- [5] E. Hage, *Aspectos históricos sobre o desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros*. *Polímeros ciência e tecnologia*, 6-9 (1998).
- [6] D. J. Coutinho, *Estudo sobre a fotogeração, efeitos de interfaces e de transporte de portadores em células solares orgânica*, USP (2015).
- [7] C. Toner, *O papel da energia de polarização no transporte de carga em sistemas moleculares orgânicos e um modelo para o experimento de fotovoltagem de superfície*, UFPR (2011).
- [8] S. Hirata; H. Torri e M. Tasumi, *Density-functional crystal orbital study on the structures and energetics of polyacetylene isomers*. *Physical Review B*, **57** 11994-12001 (1998).
- [9] T. Yamabe; K. Akagi; K. Ohzeki e K. Fukui, *Isomerization Mechanisms from cis to trans from in Polyacetylene*. *Journal Physical Chemistry*, **43**, 577-581 (1982).
- [10] 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).

- [11] Nobelprize.org: The Official Web Site of the Nobel Prize. <http://www.nobelprize.org/nobel-prizes/chemistry/laureates/2000>. Acesso em Maio, 2015.
- [12] H. Shirakawa, *The Discovery of polyacetylene film:the dawning of an era of conducting polymers*. Nobel Lecture, 453-462 (2000).
- [13] M. Rohlffing e S. G. Louie, *Optical excitations in conjugated Polymers*, Physics Review Letters, **82**, 1959-1962 (1999).
- [14] P. R. Surján e H. Kuzmany, *Interruption of conjugations of polyacetylene chains*, Physical Review B, **33**, 2615-2624 (1986).
- [15] W. J. D. Beeken e T. Pullerits, *Spectroscopic units in conjugated polymers: A quantum chemically founded concept?*, Journal Physical Chemistry B, **108**, 6164-6169 (2004).
- [16] Introduction to Polymers.<http://plc.cwru.edu/tutorial/enhanced/files/polymers/intro.htm>. Acesso em Maio, 2015.
- [17] T. M. Cardozo; A. J. A. Aquino; M. Barbatti; I.B. Junior e H. Lischka, *Absorption and Fluorescence Spectra of Poly(pphenylenevinylene)(PPV) Oligomers: An ab Initio Simulation*, The Journal of Physical Chemistry A, **119**, 1787-1795 (2014).
- [18] J. Clark; C. Silva; R. H. Friend e F. C. Spano *Role of Intermolecular Coupling in the Photophysics of Disordered Organic Semiconductors: Aggregate Emission in Regioregular Polythiophene*, PRL, **98**, 206406 (2014).
- [19] G. R. Hutchison; Y. J. Zhao; B. Delley; A. J. Freeman; M. A. Ratner e T. J. Marks *Electronic stuture of conducting polymers: Limitations of oligomers extrapolation approximations and effects of heteroatoms*, Physical Review B, **68**, 035204 (2003).
- [20] K. H. DuBay; M. L. Hall; T. F. Hughes; C. Wu; D. R. Reichmann e R. A. Friesner *Accurate force field development for modeling conjugated polymers*, Journal of Chemical Theory and Computation, **8**, 4556-4569 (2012).

- [21] J. C. F. A. dos Santos. *Densidade de estados eletrônicos para polímeros conjugados em um modelo de rede*, UFPR (2012).
- [22] P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press (1953).
- [23] F. Müller-Plathe. *Coarse-Graining in Polymer Simulations: From the Atomistic to the Mesoscopic Scale and Back*, *Chemphyschem*, **3**, 754-769 (2002).
- [24] J. Baschnagel; K. Binder; P. Doruker; A. A. Gusev; O. Hahn; K. Kremer; W. L. Mattice; F. Müller-Plathe; M. Murat; W. Paul; S. Santos; U. W. Suter e V. Tries. *Bridging the gap between atomistic and coarse-grained models of polymers: Status and perspectives*. *Advances in Polyme*, **152**, 41-156 (2000).
- [25] B. S. D.Frenkel e B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Academic Press, NY, Cap.1. (2002).
- [26] B. Hess, D. Spoel, E. Lindahl, et al, *GROMACS user manual*, Department of Biophysical Chemist-University of Groningen and Royal institute and Uppsala University (2010).
- [27] N. H. Morgon e K. Coutinho, *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*, Livraria da Física, Cap.12. (2007).
- [28] H. Verli, *Bioinformática da Biologia à flexibilidade Molecular*, Creative Commons, Porto Alegre, Cap.8 (2014).
- [29] S. J. Weiner; P. A. Kollman; D. A. Case; U. C. Sing; C. Ghio; G. Alagona; S. P. Junior e P. Wainer, *A new force field for molecular mechanical simulations of nucleic acids and proteins*. *Journal American Chemical Society*, **106**, 765-784 (1984).
- [30] W. L. Jorgensen; D. S. Maxwell e J. T. Rives, *Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids*, *Journal American Chemical Society*, **118**, 11225-11236 (1996).
- [31] B. R. Brooks; R. E. Bruccoleri; B. D. Olafson; D. J. States; S. Swaminathan e M. Karplus. *CHARMM - A program for macromolecular energy, minimization and dynamics calculations*, *Journal of Computational Chemistry*, **4**, 187-217 (1983).

- [32] OBGMX, <http://software-lisc.fbk.eu/obgmx/>, Acesso em Janeiro 2015.
- [33] A. K. Rappé, C. J. Casewit, K. S. Colwell, W. A. Goddard e W. M. Skiff, *UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations*, Journal American Chemical Society, **114**, 10024-10035 (1992).
- [34] A. K. Rappé e W. A. Goddard, *Charge Equilibration for Molecular Dynamics Simulations*, Journal Physical Chemical, **95**, 3358-3363 (1991).
- [35] C. Sutton, T. Körzdörfer, M. T. Gray, M. Brusfeld, R. M. Parrish, D. C. Sherril, J. S. Sears e J. L. Brédas, *Accurate description of torsion potentials in conjugated polymers using density functionals with reduced self-interaction error*, Journal Chemical Physics, **140**, 054310 (2014).
- [36] G. Garberoglio, *OBGMX: a web-based generator of GROMACS topologies for molecular and periodic systems using the universal force field*, Journal of Computational Chemistry, **33**, 2204-2208 (2012).
- [37] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Dinola e J. R. Haak, *Molecular dynamics with coupling to an external bath*, Journal Chemical Physics, **81**, 3684-3690 (1984).
- [38] P. H. Hünenberg, *Thermostat algorithms for molecular dynamics simulations*, Adv. polymers Science, **173**, 105-149 (2005).
- [39] T. Darden, D. York e L. Pedersen, *Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems*, Journal Chemical Physics, **98**, 10089 (1993).
- [40] U. Essmann et al, *A smooth particle mesh Ewald method*, Journal Chemical Physics, **103**, 8577-8593 (1995).
- [41] A. R. Leach, *Molecular Modelling: Principles and Applications*, Pearson Education Ltda, 2^oed, Cap.7. (2001).
- [42] N. F. Colaneri; D. C. Bradley; R. H. Friend; P. L. Burn; A. B. Holmes e C. W. Spangler, *Photoexcited states in poly(p-phenylene vinylene): Comparison with trans*,

trans-distyrylbenzene, a model oligomer, Physical Review B, **43**, 11670-11681 (1990).