

JONIEL CARLOS FRANCISCO ALVES DOS SANTOS



**Distribuição de Comprimentos de Conjugação  
para Polímeros em Solução**

**Curitiba**

2016



JONIEL CARLOS FRANCISCO ALVES DOS SANTOS

# Distribuição de Comprimentos de Conjugação para Polímeros em Solução

Segunda parte do exame de qualificação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Doutor em Ciências

Orientador: Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire

**Curitiba**

2016

---

S237d

Santos, Joniel Carlos Francisco Alves dos  
Distribuição de comprimentos de conjugação para polímeros em  
solução / Joniel Carlos Francisco Alves dos Santos. – Curitiba, 2016.  
85f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de  
Ciências Exatas, Programa de Pós Graduação em Física, 2016.

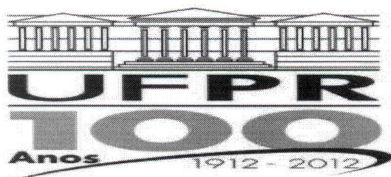
Orientador: José Arruda de Oliveira Freire  
Bibliografia: p. 61-65

1. Polímeros. 2. Algoritmos. 3. Filmes poliméricos. 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](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

### PARECER

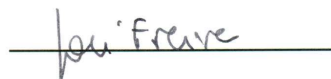
Os abaixo-assinados, membros da banca examinadora de Defesa de Tese de Doutorado do aluno **JONIEL CARLOS FRANCISCO ALVES DOS SANTOS**, consideram aprovada a redação final da tese, cujo título é: *"Distribuição de comprimentos de conjugação de polímeros em solução"*.

Curitiba, 15 de julho de 2016.

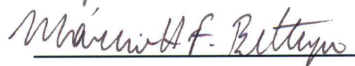
#### Banca Examinadora

#### Assinatura

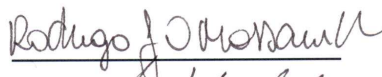
Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR)



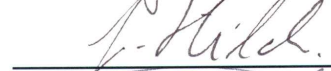
Prof. Dr. Marcio Henrique Franco Bettega (UFPR)



Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossaneck (UFPR)

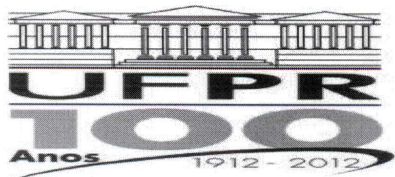


Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck (UFF)



Prof. Dr. Carlos Eduardo Fiore dos Santos (USP)





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](mailto:posgrad@fisica.ufpr.br)

### ATA DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

*"Distribuição de comprimentos de conjugação de polímeros em solução".*

#### ALUNO

**JONIEL CARLOS FRANCISCO ALVES DOS SANTOS**

Em sessão pública iniciada às treze horas e trinta minutos do dia 15 de julho de 2016, após um seminário sob o título acima e posterior arguição, esta banca examinadora decidiu APROVAR o candidato com o conceito global A.

Banca Examinadora	Assinatura	Conceito
Prof. Dr. José Arruda de Oliveira Freire (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Marcio Henrique Franco Bettega (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Rodrigo José Ochekoski Mossanek (UFPR)		<u>A</u>
Prof. Dr. Jürgen Fritz Stilck (UFF)		<u>A</u>
Prof. Dr. Carlos Eduardo Fiore dos Santos (USP)		<u>A</u>

# ABSTRACT

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

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

In this work we obtained the segment size distribution, and its uncertainty, in an ensemble of lattice polymer chains. This distribution is the lattice version of the conjugation length distribution of a conjugated polymer, which is central for both electronic and photo-physical properties of the polymeric system.

We model a polymeric film by a set of interacting chains with stiffness. We associate a localized molecular orbital to each segment, that called conjugated segment. If the chains interact only via excluded volume, we show that this distribution and its uncertainty depend exponentially on the segment size and are identical to those of a single self-avoiding chain. Therefore, whereas the polymer density have a clear effect on the chains end-to-end distances, it does not affect the chains segment size distribution.

In this work, we shown an expression for the segment distribution depending on a stiffness parameter of the chains, and obtained an analytical expression to the uncertainty of this distribution. The segment size distribution is used to obtain the absorption spectra of a polymeric film and which is compared to experimental data. The orientational correlation of segments for an ensemble of interacting chains was obtained numerically.



# RESUMO

Os polímeros conjugados, que possuem uma cadeia de carbonos com alternância de ligações duplas e simples, são um dos materiais básicos para a eletrônica orgânica. Nestes sistemas são utilizados filmes poliméricos amorfos no estado sólido (*polymer melt*), com alta densidade de cadeias poliméricas.

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

Em nosso trabalho nós obtivemos a distribuição de comprimentos de conjugação, e a incerteza na distribuição, para uma amostra de cadeias de polímeros em rede. Esta distribuição é versão em rede da distribuição de comprimentos de conjugação de um polímero conjugado, que é central para as propriedades eletrônicas e fotofísicas de sistemas poliméricos.

Modelamos o filme polimérico como um conjunto de cadeias interagentes e com rigidez. Associamos a cada segmento reto das cadeias um orbital molecular localizado, denominado segmento conjugado. Se as cadeias interagem apenas via volume excluído, nos mostramos que a distribuição de segmentos e sua incerteza dependem exponencialmente do comprimento do segmento e é idêntica à distribuição para uma única cadeia com volume excluído (*self-avoiding chain*). Além disso, ainda que a densidade de cadeias poliméricas tenha um efeito claro no comprimento ponta-a-ponta das cadeias, esta não afeta a distribuição de comprimentos de segmentos.

Neste trabalho, mostramos uma expressão analítica para a distribuição de segmentos em função de um parâmetro de rigidez das cadeias, e deduzimos uma expressão analítica para a incerteza desta distribuição. Esta distribuição é usada para obtenção do espectro de absorvância de um filme polimérico e comparado com resultados experimentais. A correlação orientacional dos segmentos para o caso de uma amostra de cadeias interagentes foi obtida numericamente.



# Agradecimentos

- À minha família;
- Ao meu orientador Prof. Dr. *José Arruda de Oliveira Freire* (UFPR) pela motivação e influência decisiva na minha formação acadêmica e científica;
- Aos colegas e professores da pós-graduação;
- Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro;
- À Universidade Federal do Paraná.

---

# Conteúdo

<b>Agradecimentos</b>	<b>vi</b>
<b>Conteúdo</b>	<b>vii</b>
<b>1 Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2 Morfologia de Polímeros: Passeio Aleatório</b>	<b>11</b>
2.1 Passeio Aleatório . . . . .	15
2.2 Modelo de rede . . . . .	17
2.2.1 Distribuição de segmentos . . . . .	20
<b>3 Método de Simulação e Algoritmos</b>	<b>25</b>
3.1 Método de Monte Carlo . . . . .	25
3.1.1 Métodos estáticos . . . . .	25
3.1.2 Métodos Dinâmicos . . . . .	26
3.1.3 Estimativa do tempo de relaxação para uma única cadeia . . . . .	29
3.2 Algoritmos Dinâmicos . . . . .	30
3.2.1 Método <i>Kink-jump</i> . . . . .	30
3.2.2 O algoritmo <i>Reptation</i> . . . . .	32
3.3 Simulação de um sistema de muitas cadeias . . . . .	33
3.3.1 Métodos com Dinâmica de <i>Rouse</i> vs Dinâmica de <i>Reptation</i> . . . . .	34
<b>4 Resultados numéricos e discussão</b>	<b>37</b>
4.1 Equilibração do sistema . . . . .	38
4.2 Influência da interação inter-cadeias na distribuição de segmentos conjugados	48
4.3 Correlação Orientacional: $R^2$ versus $n_{q,N}$ . . . . .	51
4.4 Modelo para o espectro de absorção . . . . .	53
4.4.1 Modelo para absorbância de um oligômero de PPV . . . . .	55
<b>5 Conclusão</b>	<b>57</b>
<b>Bibliografia</b>	<b>61</b>
<b>Apêndice</b>	<b>67</b>

<b>Apêndice</b>	<b>69</b>
Macromoleculas . . . . .	69
Pré-print . . . . .	75

---

---

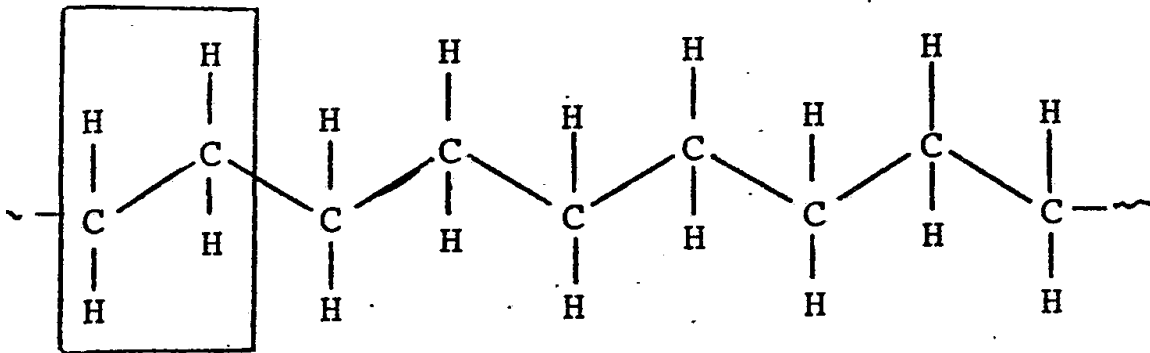
## CAPÍTULO 1

---

# Introdução

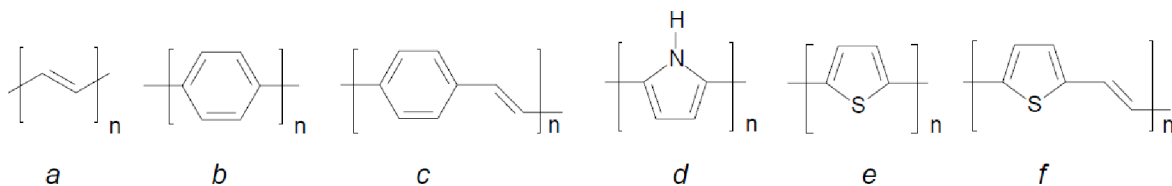
Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de uma unidade molecular (chamada de monômero). Nos casos onde  $N$  unidades são conectadas formando uma cadeia, forma-se um polímero linear. Experimentalmente o tamanho  $N$  da cadeia pode chegar a ordem de  $10^5$ . Tipicamente o tamanho da cadeia ( $\sim 10^3 \text{Å}$ ) excede o tamanho do monômero ( $\sim 1 \text{Å}$ ) em algumas ordens de grandeza (Doi, 1996; Flory, 1969). Alguns exemplos típicos são polietileno  $(CH_2)_N$ , como mostra a Fig. 1.1, e o poliestireno  $(CH_2CHC_6H_5)_N$ . Aqui  $(CH_2)_N$  (e  $(CH_2CHC_6H_5)_N$ , respectivamente) é um monômero e  $N$  é o grau de polimerização. Um polímero, mais que uma coleção de átomos, apresenta um padrão implícito de conexões moleculares, onde entendemos conexões por restrições nas configurações que os átomos podem assumir na molécula. Comprimentos de ligações são restritos dentro de um limite estreito e ângulos de ligação são confinados a pequenos intervalos. Os potenciais que afetam rotações em torno de ligações químicas (especificamente, ligações simples) são muito menos restritivos que aqueles com respeito a comprimentos e ângulos de ligação, levando a uma diversidade de configurações moleculares, ou conformações. Portanto, ângulos de rotação de ligações são variáveis que assumem um papel dominante na análise das configurações espaciais de várias moléculas de cadeia.

Entre os polímeros destacam-se os polímeros conjugados, que são baseados em carbono com alternância de ligações duplas e simples ao longo da cadeia po-



**Figura 1.1:** Exemplo de polímero. Polietileno tem como monômero as moléculas de  $CH_2$ . Em destaque na figura um dímero (dois monômeros).

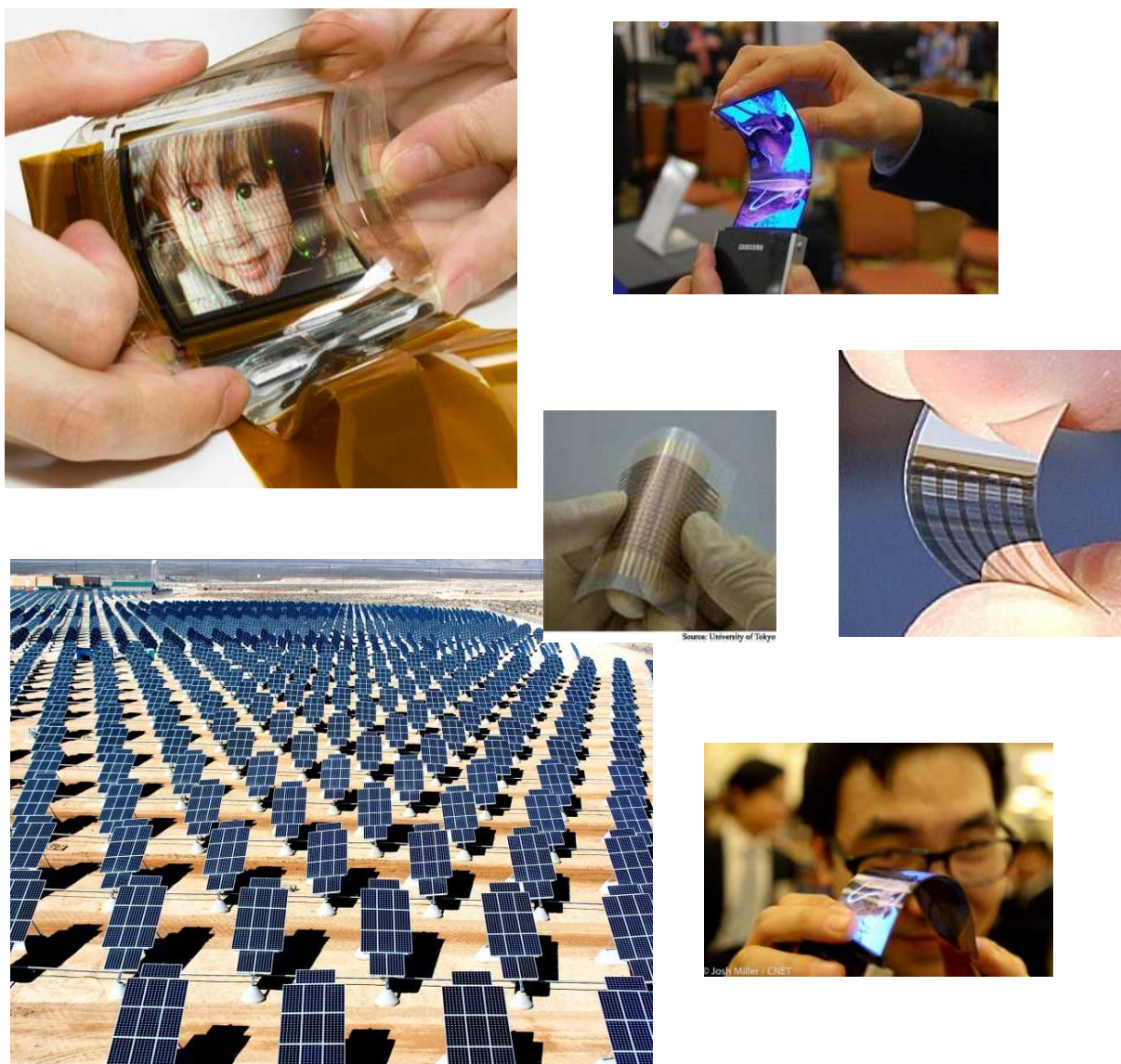
límérica (Fig. 1.2). Esta classe de polímeros chama a atenção por suas propriedades



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

opto-eletrônicas<sup>1</sup>. Durante as últimas três décadas, os polímeros conjugados têm atraído grande interesse pela potencialidade de se combinar processabilidade e propriedades mecânicas de polímeros com propriedades eletrônicas e ópticas de semicondutores, formando uma importante classe de materiais que está por trás de recentes avanços tecnológicos em dispositivos opto-eletrônicos como diodos emissores de luz (OLED's), transistores de efeito de campo (FET's) e células fotovoltaicas (Coakley & McGehee, 2004; Friend *et al.*, 1999; Sirringhaus, 2005) (Fig. 1.3). Nos átomos de carbono de um polímero conjugado ocorrem hibridizações do tipo  $sp^2$  (combinação de dois orbitais  $p$  e um  $s$ ) restando um orbital  $p_z$  ortogonal a todos os três orbitais  $sp^2$ . A sobreposição frontal de orbitais  $sp^2$  dá origem as ligações  $\sigma$ . A sobreposição lateral dos orbitais  $p_z$  leva a ligações  $\pi$  (Fig. 1.4), produzindo a alternância entre ligações simples e duplas ao longo da cadeia, que é a assinatura de polímeros conjugados. O nível energético correspondente ao estado ligante dos elétrons no orbital  $sp^2$  envolvidos na ligação  $\sigma$  é baixado enquanto o nível do orbital ligante sobe, originando uma separação energética (*gap*) considerável, ver Fig. 1.5.

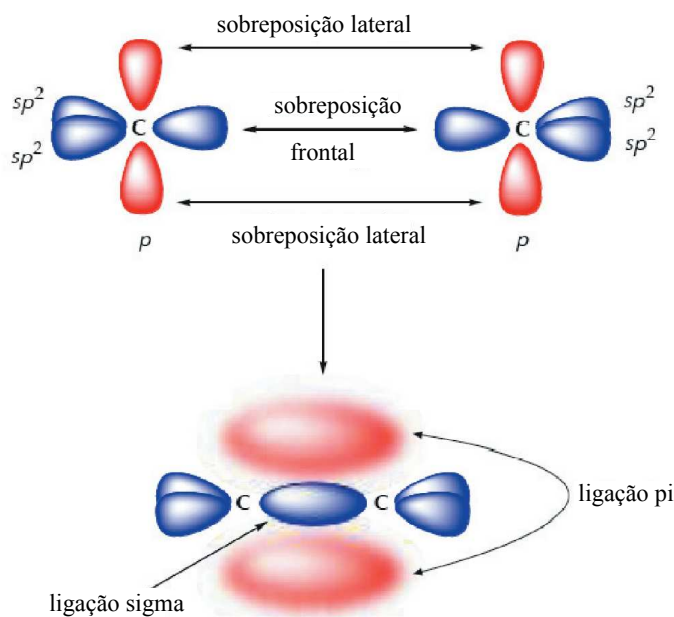
<sup>1</sup>Estes polímeros também são chamados de polímeros semicondutores.



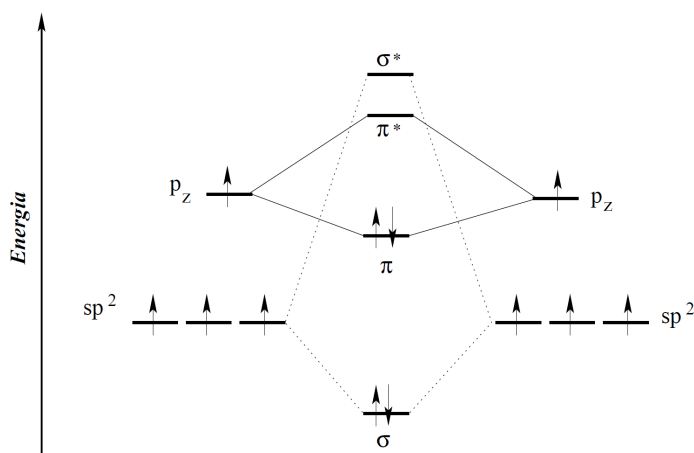
**Figura 1.3:** *Displays* flexíveis, sensores e células fotovoltaicas são alguns exemplos de dispositivos baseados em polímeros conjugados.

Entretanto, a energia dos estados eletrônicos dos elétrons alocados nos orbitais  $p_z$  está situada dentro deste *gap* de forma que o orbital ligante está logo abaixo do meio do *gap* e o orbital anti-ligante está logo acima. A separação típica entre estes dois estados fica entre 1,5eV e 2,5eV. Para uma cadeia conjugada com  $N$  átomos de carbono teremos uma estrutura eletrônica com duas bandas que contém os orbitais de fronteira, responsáveis pelas propriedades ópticas e pelas propriedades de transporte eletrônico, dando origem a uma característica semicondutora ao polímero conjugado.

Num polímero conjugado típico, devido ao grande número de graus de liberdade conformacional, invariavelmente as cadeias se apresentam em estruturas desordenadas (Fig. 1.6). Portanto, o conceito de comprimento de conjugação é central para o entendimento da relação entre morfologia e propriedades opto-eletrônicas de políme-

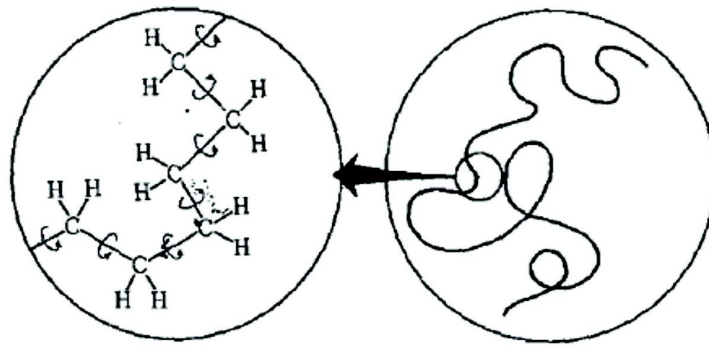


**Figura 1.4:** Formação de um sistema  $\pi$ -conjugado numa molécula de etileno. Figura extraída de (Weszka, 2013).



**Figura 1.5:** Diagrama de energia dos orbitais moleculares numa hibridização  $sp^2$ . A separação energética (*gap*) é menor numa ligação  $\pi$ .

ros conjugados. O comprimento de conjugação se refere ao segmento ao longo da cadeia polimérica cujo orbital de fronteira praticamente não tem sobreposição com os orbitais de fronteira do resto da cadeia e das cadeias próximas. Uma dada cadeia contém vários comprimentos de conjugação de diferentes tamanhos (Fig. 1.7) . Nas aplicações citadas anteriormente são usados filmes poliméricos (Fig. 1.8), e o conceito de comprimento de conjugação é fundamental quando agregados poliméricos ou domínios semi-cristalinos não estão presentes, como em soluções diluídas e filmes amorfos de polímeros conjugados fracamente interagentes. Quando agregados se formam (ver Referência (Vukmirovic & Wang, 2009)) os orbitais de fronteira se delocalizam sobre muitas cadeias e o conceito de

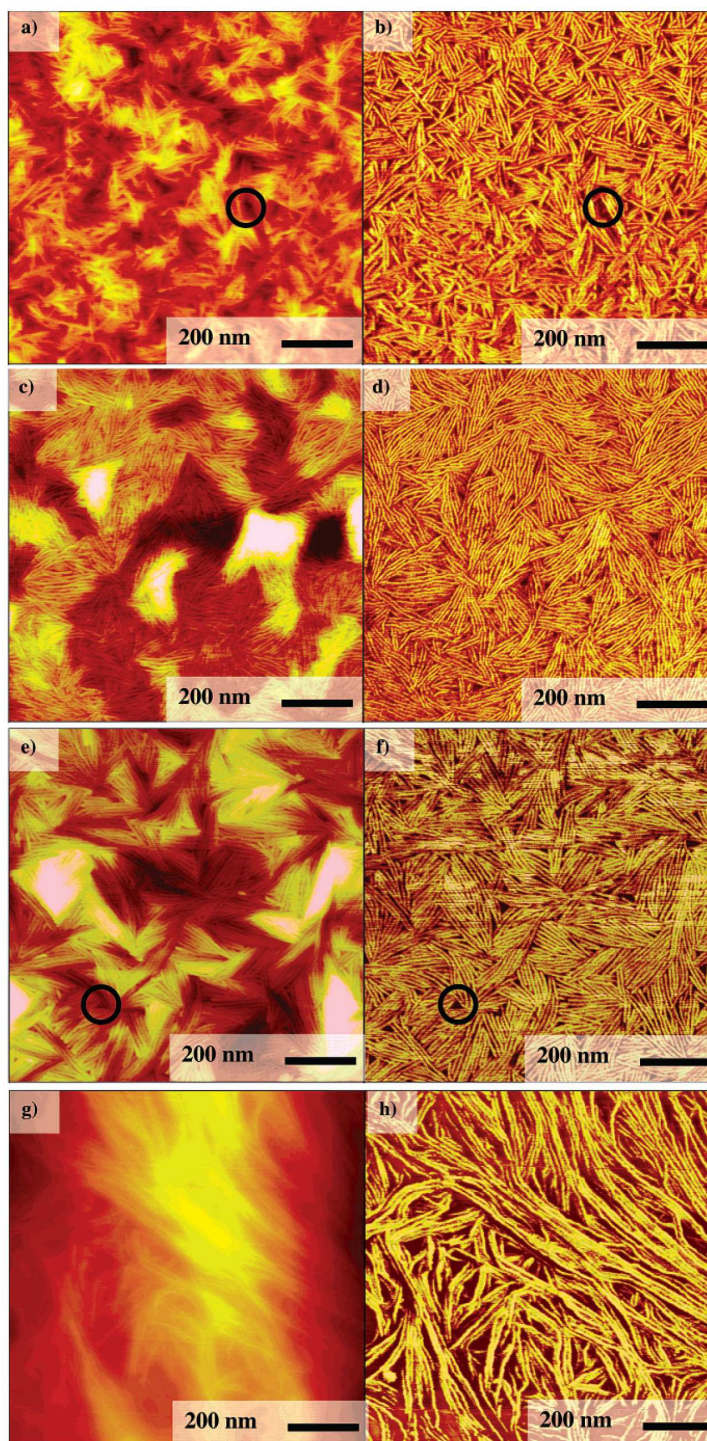


**Figura 1.6:** Num polímero típico o grande número de graus de liberdade leva a uma prevalência de conformações mais enoveladas. Figura extraída de (Doi, 1996).



**Figura 1.7:** Esquema mostrando uma cadeia formada de vários comprimentos de conjugação. Figura extraída de (Billmeyer, 1976).

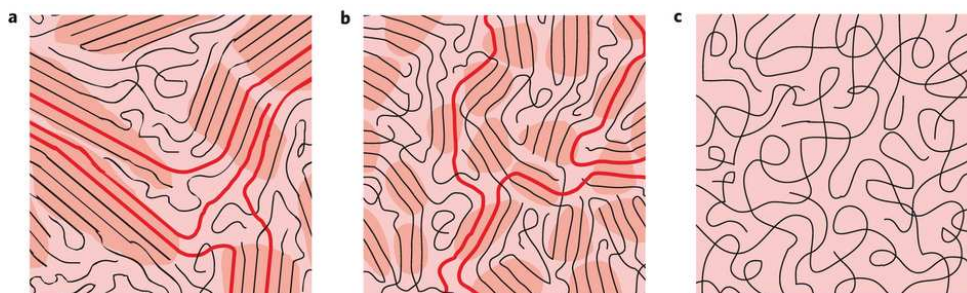
comprimento de conjugação perde o sentido (Fig. 1.9). Tipicamente, num filme amorfo de polímeros conjugados, uma cadeia possui comprimento de conjugação de alguns poucos monômeros. A quebra de conjugação localiza os estados eletrônicos (Fig. 1.10) nos segmentos da cadeia gerando um conjunto discreto de níveis de energia para o polímero no estado amorfo (Fig. 1.11), ao invés de uma banda como nos semicondutores inorgânicos. Os orbitais de fronteira desses segmentos conjugados são denominados de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). A distribuição de energias dos HOMO/LUMO de um filme amorfo (que envolve também a energia de polarização do portador de carga) é a densidade de estados eletrônicos (DOS) do sistema. A performance de um dispositivo baseado num filme polimérico amorfo é



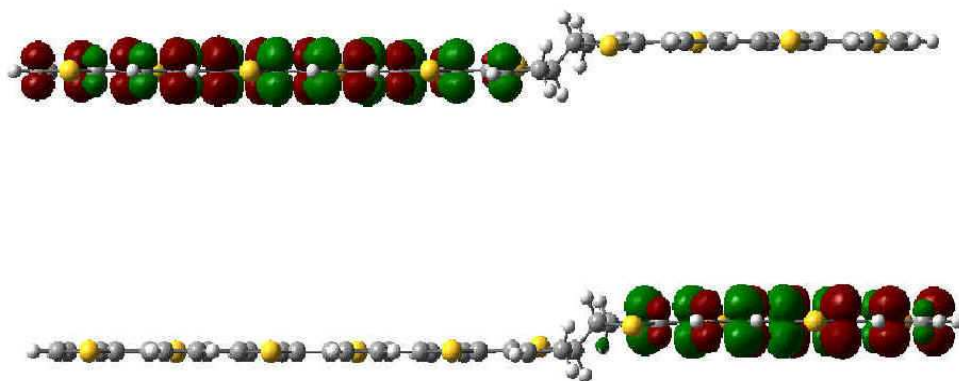
**Figura 1.8:** Imagens de AFM de filmes de um mesmo polímero obtidas em diferentes condições de deposição (figura extraída da referência Kline *et al.* (2005)).

diretamente relacionada com a morfologia das cadeias individuais, uma vez que a morfologia afeta diretamente a DOS, e portanto, a absorção e o espectro de foto-emissão do material, e o transporte de carga.

Em situações onde o comprimento de conjugação é bem definido (i.e. na



**Figura 1.9:** Esquema mostrando microestrutura de filmes poliméricos.

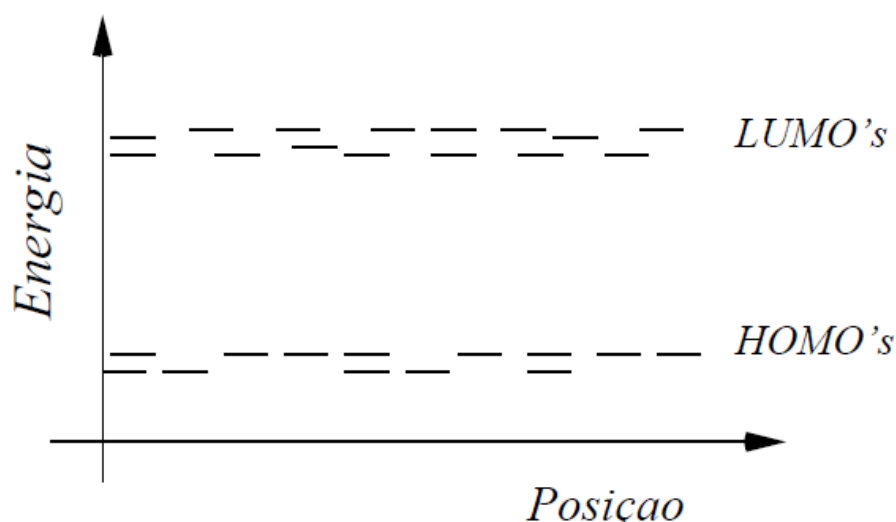


**Figura 1.10:** Estados localizados produzidos por dobras em uma cadeia polimérica (figura extraída da Ref. Beenken & Pullerits (2004)).

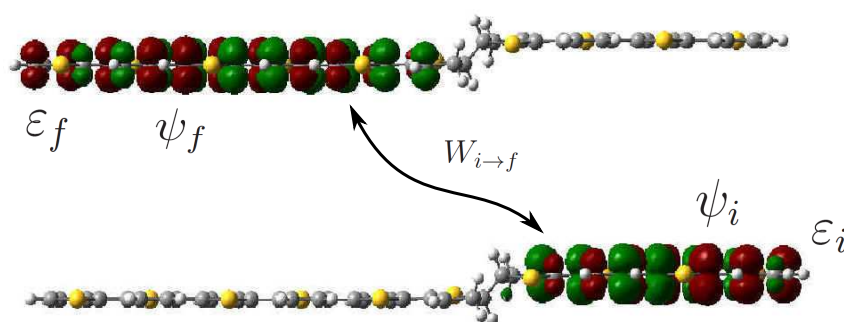
ausência de agregados e microcristalitos), o polímero conjugado pode ser pensado como sendo formado por várias espécies moleculares localizadas ao longo da cadeia e separadas por quebras de conjugação. Essas quebras de conjugação podem ser causadas por torções diedrais, dobras da cadeia, hibridização  $sp^3$ , átomos de impureza, etc (Surján & Kuzmany, 1986). Como resultado o processo de transporte de carga em filmes poliméricos amorfos se dá através de *hopping* termicamente ativado entre os estados localizados, onde o elétron, situado em um dado estado eletrônico localizado, pode absorver ou emitir um fônon e "saltar"<sup>2</sup> para outro estado eletrônico qualquer (Fig. 1.12).

No caso das propriedades ópticas, o espectro de absorção é uma convolução da distribuição de tamanhos de segmentos com o espectro de absorção dos segmentos (que representam um oligômero) (Kohler & Samuel, 1995). O espectro de absorção é função da força de oscilador das transições eletrônicas e do espectro vibracional de cada segmento conjugado. Em relação ao tamanho espacial, em geral, segmentos maiores possuem *gaps* menores e momentos de dipolo de transição maiores (maiores taxas de absorção), enquanto segmentos menores possuem *gaps* maiores e momentos de dipolo menores. Este fato é ilustrado na Figura 1.13 que mostra o espectro de absorção de oligômeros de PPV de diferentes tamanhos, obtidos por cálculos *ab initio*.

<sup>2</sup>Tecnicamente trata-se de um mecanismo de tunelamento quântico.



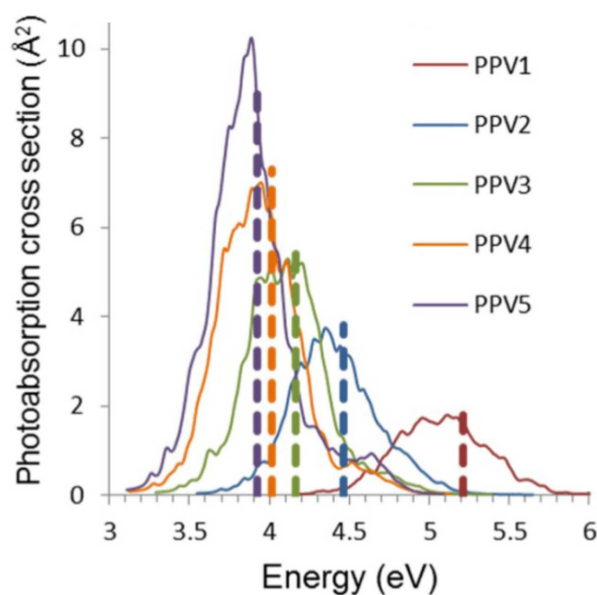
**Figura 1.11:** Esquema da distribuição de níveis de energia discretos dos orbitais de fronteira de um conjunto de estados localizados.



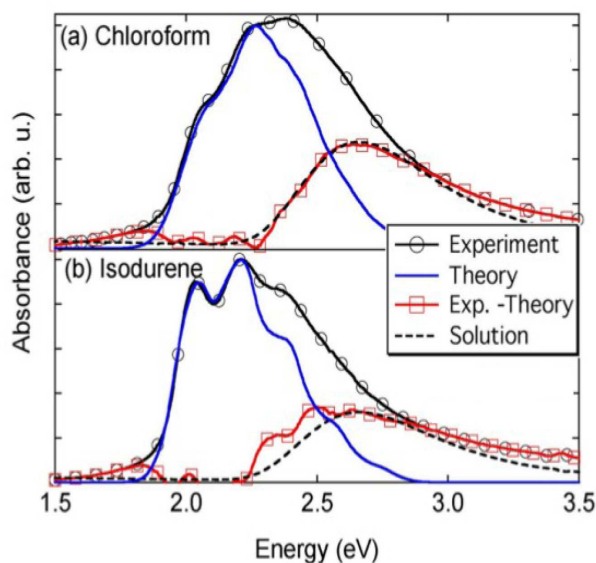
**Figura 1.12:** Ilustração de dois segmentos poliméricos vizinhos (linhas) e 2 LUMOs (elipses). A taxa de *hopping*,  $W_{i \rightarrow f}$ , depende da distância espacial e da orientação relativa dos LUMOs  $\psi_i$  e  $\psi_f$  e das energias  $\varepsilon_i$  e  $\varepsilon_f$ .

No caso de filmes semi-cristalinos é possível (Clark *et al.*, 2014) separar a parte do espectro de absorção devido as fases amorfa e cristalina Fig. 1.14. Chamamos a atenção na Fig. 1.14 para 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). Desta figura pode-se concluir que a distribuição de tamanhos de segmentos dos dois sistemas é essencialmente a mesma. Este ponto é um dos resultados centrais dessa tese.

As propriedades foto-físicas e de transporte de um filme amorfo de polímeros conjugados ou de polímeros conjugados em solução são, portanto, funções diretas da distribuição espacial de tamanho de comprimentos de conjugação, e, conhecendo-se o espectro de absorção de oligômeros de tamanhos diferentes e a distribuição de comprimentos de conjugação podemos obter a curva de absorção de uma cadeia polimérica.



**Figura 1.13:** Espectro de absorção de oligômeros de PPV de diferentes tamanhos (Figura extraída da referência (Cardozo *et al.*, 2014)).



**Figura 1.14:** Espectro de absorção de filmes de P3HT obtidos a partir de solução de soluções diferentes: (a) Clorofórmio e (b) Isodureno. As linhas cheias pretas são o resultado experimental, a curva azul é resultado da presença de cristalitos e a curva vermelha é o perfil de absorção da fase amorfa. (Figura extraída da referência (Clark *et al.*, 2014)).

Para um polímero real, num filme amorfo denso ou em solução, entretanto, a forma da distribuição é objeto de debate e resultados controversos. Experimentalmente, ambas, distribuições Gaussiana (Chang *et al.*, 2000b; Kohler & Samuel, 1995) e exponencial (Kohler & Woehl, 1995) têm sido usadas para ajustar curvas de espectros de absorção de polímeros conjugados em solução. Simulações de dinâmica molecular (Dubay *et al.*, 2012; Gemünden *et al.*, 2013; Schwarz *et al.*, 2013) de filmes amorfos de MEH-PPV

e P3HT, usando um ângulo de torção diedral crítico para identificar as quebras de conjugação (Brédas *et al.*, 1985), revelaram que a distribuição é claramente exponencial. Se, entretanto, agregados (Schwarz *et al.*, 2013), ou algum tipo de ordem nemática (Gemünden *et al.*, 2013) estiverem presentes, a distribuição desvia da distribuição exponencial.

Em nosso trabalho usamos um modelo de polímero em rede sem interações além do volume excluído, ou seja, não é permitida a dupla ocupação de qualquer sítio da rede. Os comprimentos de conjugação são, então, identificados com segmentos retos das cadeias. Nessa tese iremos focar exclusivamente em como a densidade e o comprimento das cadeias poliméricas afeta a distribuição de tamanhos de comprimentos de conjugação. Para um modelo de cadeia polimérica ideal (sem interação de volume excluído), e sob a hipótese de que a probabilidade de ocorrência de quebras de conjugação é homogênea ao longo da cadeia, podemos mostrar que a distribuição de tamanhos de comprimentos de conjugação é exponencial (Ver seção 2.2.1 e Refs. (Kohler & Woehl, 1995; Yaliraki & Silbey, 1996)). Nós iniciamos pela investigação da distribuição de comprimentos de conjugação de uma única cadeia (que pode ser vista como sendo uma solução polimérica muito diluída) com o objetivo de responder à pergunta: Esta distribuição é exponencial, como no caso da cadeia ideal? Esta pergunta se faz necessária uma vez que ao incluir a interação de volume excluído a cadeia adota conformações mais expandidas que no caso ideal, onde a distribuição é exponencial, como mencionado anteriormente.

Após, nós consideramos o efeito das cadeias vizinhas, como se tivéssemos soluções mais concentradas com o objetivo de responder à pergunta: Como a distribuição de tamanhos muda com a densidade (concentração polimérica)? Nós consideramos ambas, densidades altas e baixas densidades. É bem conhecido da literatura (Flory, 1969) que para sistemas de altas densidades as cadeias se comportam como se fossem ideais, a despeito da presença das cadeias vizinhas, enquanto para densidades moderadas a presença das outras cadeias implica em conformações mais expandidas das cadeias individuais.

Nosso plano de trabalho é primeiro estabelecer um método para geração de um sistema polimérico de várias cadeias que seja representativo, e obter a distribuição de comprimentos de conjugação para esta amostra. Este resultado será comparado com a distribuição de comprimentos de conjugação de uma cadeia ideal e de uma cadeia isolada com interação de volume excluído. Também usamos nossa distribuição para ajustar uma curva de absorção teórica com um resultado experimental de um filme polimérico.

---

---

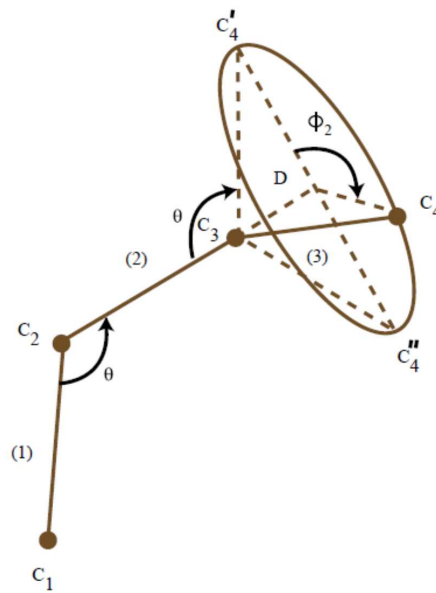
## CAPÍTULO 2

---

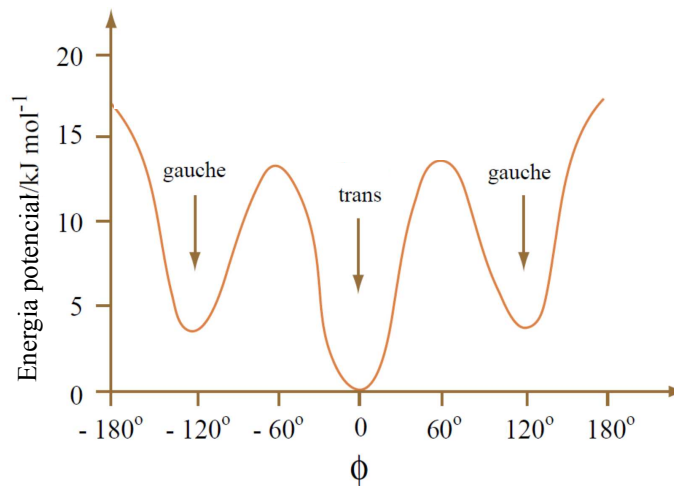
# Morfologia de Polímeros: Passeio Aleatório

A característica estrutural básica de um polímero é sua flexibilidade. Numa cadeia de hidrocarboneto como o polietileno, o ângulo  $\theta$  entre ligações sucessivas é próximo de  $\theta = 109^\circ$ , mas rotações de  $\phi = 0^\circ, +120^\circ, -120^\circ$  em torno das ligações  $C - C$  vizinhas são possíveis (Figura 2.1). Estes três ângulos são fortemente favorecidos porque eles correspondem a mínimos de energia potencial rotacional e definem as configurações chamadas de *trans* ( $t$ ) e estado *gauche* ( $g^+$  e  $g^-$ ), ver Figura 2.2. Note que a diferença de energia entre o estado *trans* e estado *gauche* é comparável com energias térmicas ( $k_B T \sim 25 \text{meV}$ ); segue que, em equilíbrio térmico uma cadeia não está esticada numa configuração completamente “*trans*”, mas a sequência de estados  $g^+, g^-, t$  ao longo da cadeia é aleatória, e globalmente, a configuração da cadeia se assemelha a um novelo (de Gennes, 1988; Flory, 1949, 1969) (Fig. 2.3). Obviamente, além do grau de liberdade em  $\phi$  para cada ligação  $C - C$ , existem também algumas flutuações no ângulo de ligação  $\theta$ , bem como no “comprimento de ligação” (distância entre átomos de carbono conectados por ligações covalentes). Porém, estas variações são muito menores e por esta razão em geral são desprezadas.

Os modelos teóricos para configurações de polímeros de interesse nesse



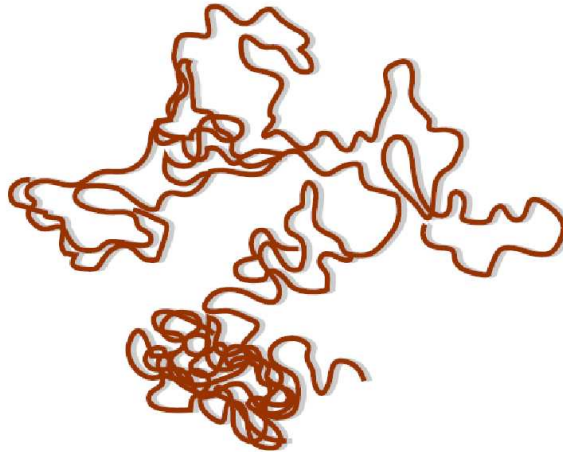
**Figura 2.1:** Graus de liberdade de um polímero de polietileno. O ângulo entre ligações sucessivas é próximo de  $109^\circ$ . Rotações em torno das ligações  $C-C$  são mostradas para o carbono  $C_4$  na figura, denotadas por  $C_4$ ,  $C_4'$  e  $C_4''$ , correspondendo a  $\phi = 0^\circ$ ,  $+120^\circ$ ,  $-120^\circ$ , respectivamente. Figura extraída de MIT OCW (adaptada).



**Figura 2.2:** Energia potencial para uma molécula de polietileno como função do ângulo de rotação. Os três mínimos de energia definem os estados conhecidos como *trans* ( $t$ ) e *gauche* ( $g^+$  e  $g^-$ ). Figura extraída de MIT OCW (adaptada).

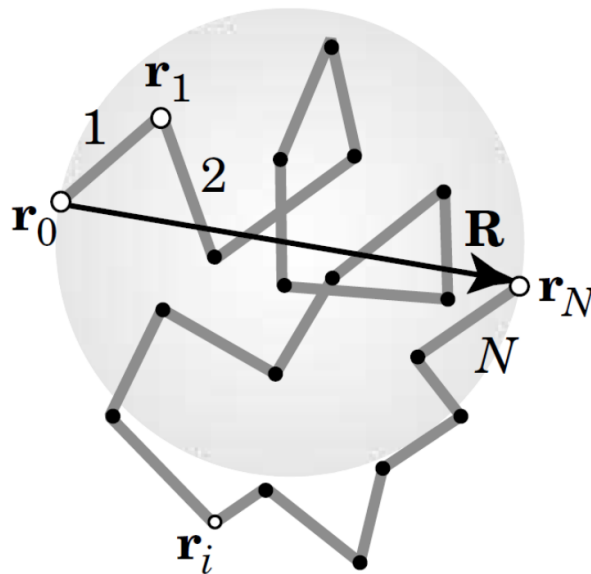
trabalho tratam dos importantes aspectos qualitativos comuns em todas as macromoléculas flexíveis, i.e., suas propriedades “universais” (de Gennes, 1988) tais como o expoente  $\nu$  na relação entre o valor quadrático médio da distância ponta-a-ponta  $\langle R^2 \rangle$  e o tamanho da cadeia (grau de polimerização)  $N$ ,

$$\langle R^2 \rangle \propto N^{2\nu}, \quad (2.1)$$



**Figura 2.3:** Devido ao alto grau de flexibilidade a cadeia em solução assume configurações mais enoveladas, chamadas de *coil*.

onde a distância ponta-a-ponta de uma cadeia é ilustrada a Fig. 2.4. Na equação (2.1), os



**Figura 2.4:** Ilustração do vetor ponta-a-ponta  $R$  de uma cadeia. O vetor ponta-a-ponta  $R$  é usado para caracterizar o tamanho médio da cadeia.  $r_i$  é o vetor do segmento.

braquetes  $\langle \rangle$  denotam médias termodinâmicas sobre ensembles estatísticos apropriados (tipicamente ensemble canônico). Nestas médias térmicas não somente o peso estatístico dos estados, de acordo com o fator de Boltzmann do potencial rotacional, deve ser incluído, mas também outras contribuições para a energia potencial: os monômeros da cadeia interagem uns com os outros (bem como com monômeros de outras cadeias se considerarmos sistemas com muitas cadeias) e com moléculas do solvente (se considerarmos polímeros em solução). Devido a enorme variabilidade química na estrutura química local dos polímeros, bem como as muitas possíveis escolhas de solventes, essas interações diferem para cada caso, e raramente são conhecidas explicitamente. A principal caracte-

rística da interação efetiva resultante entre os monômeros é que ela é fortemente repulsiva a curtas distâncias (interação de volume excluído), enquanto para distâncias maiores pode ser fracamente atrativa ou fracamente repulsiva, dependendo da natureza do solvente. Os detalhes sobre a natureza destas interações deve afetar o pré-fator da lei de potência, equação (2.1), mas existem argumentos (de Gennes, 1988) de que o expoente  $\nu$  não depende dos parâmetros que descrevem estas interações: mais do que isso, existem “classes” de comportamento para as quais  $\nu$  assume valores “universais”, no limite  $N \rightarrow \infty$ .

A equação (2.1) é apenas um exemplo de uma lei de potência envolvendo um expoente universal. Um segundo expoente universal surge quando consideramos a entropia configuracional da cadeia, ou uma grandeza relacionada a ela, como a função de partição de uma única cadeia. Assintoticamente ela é descrita como (de Gennes, 1988)

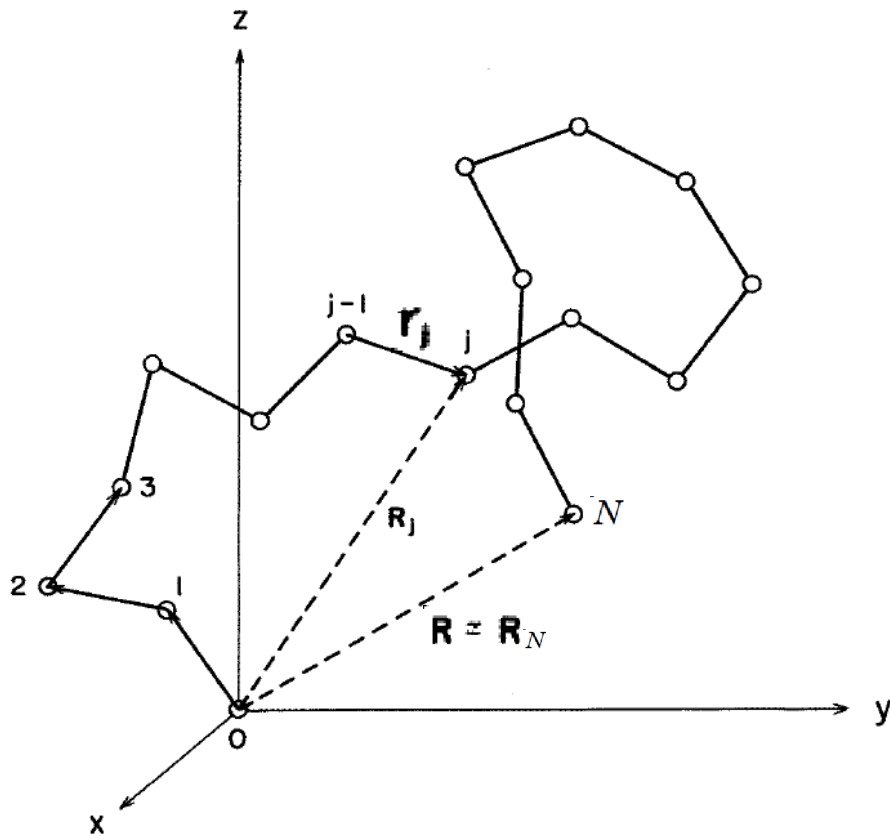
$$\mathcal{Z}_N \propto N^{\gamma-1} z_{ef}^N, \quad N \rightarrow \infty, \quad (2.2)$$

onde  $\gamma$  é um expoente universal enquanto  $z_{ef}$  é uma grandeza não-universal. Um exemplo muito conhecido é o do modelo de “estado isomérico rotacional” (RIS)(de Gennes, 1988) que segue da Figura 2.1 quando restringimos  $\phi$  a apenas três escolhas  $\phi = 0^\circ, \pm 120^\circ$  e tomamos apenas o potencial rotacional em consideração, negligenciando outras interações. Nesse caso a função de partição pode ser fatorada como um produto de funções de partição  $z_{ef} = 1 + 2 \exp(-\Delta U/k_B T)$  para cada ligação  $C - C$ , com  $\Delta U$  sendo a diferença de energia entre as configurações *trans* ( $t$ ) e *gauche* ( $g^+, g^-$ ) mostradas na Figura 2.2. Ou seja,  $\mathcal{Z}_N = (z_{ef})^N$ , e então  $\gamma = 1$ . Considerando a interação de volume excluído (repulsão monômero-monômero) ainda encontraremos um resultado da forma da equação (2.2), mas com  $\gamma$  excedendo a unidade.

Em geral, não se tem conhecimento completo dos potenciais de interação molecular. Entretanto, esse conhecimento é desnecessário se o objetivo for o cálculo de propriedades universais. Portanto, é legítimo considerar um modelo simples que capture a física essencial do problema: Esses modelos são escolhidos de tal modo que forneçam as mesmas propriedades “universais” do sistema real, entretanto, eles não são microscopicamente realísticos, e sua escolha é feita por conveniência computacional. A seguir discutiremos os modelos simples usados neste trabalho e como obtemos as propriedades físicas de interesses a partir deles.

## 2.1 Passeio Aleatório

O modelo mais simples que captura essa enorme liberdade orientacional consiste em mapear o polímero num passeio aleatório, Fig. 2.5. O passeio aleatório descreve uma cadeia denominada ideal, pois não contém nenhum tipo de interação intracadeia, permitindo configurações onde a cadeia cruza sobre ela mesma. Evidentemente num polímero real esta interação está sempre presente. Esse modelo consiste em consi-



**Figura 2.5:** Cadeira livremente articulada. Neste modelo o tamanho dos passos é fixo e a orientação dos passos é totalmente aleatória e não-correlacionada.

derar uma cadeia livremente articulada, composta por uma sequência de  $N$  segmentos orientados  $\mathbf{r}_i$  de tamanho  $l$ , que podem apontar em qualquer direção e são independentes uns dos outros. Ou seja, os vetores  $\mathbf{r}_i$  satisfazem  $\langle \mathbf{r}_i \rangle = 0$  e  $\langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle = l^2 \delta_{ij}$ . A quantidade mais simples que caracteriza o tamanho da cadeia é  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$ :

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{r}_j \rangle, \quad (2.3)$$

$$= l^2 N, \quad (2.4)$$

que segue a lei de potência mostrada na eq. (2.1) com  $\nu = 1/2^1$ . Essa relação é a marca registrada dos passeios aleatórios/cadeias ideais.

A função distribuição de probabilidade de  $\mathbf{R}$  é Gaussiana. Podemos verificar isso considerando uma cadeia livremente articulada com  $N$  passos e com uma ponta fixa na origem de um sistema de referência e que  $P(\mathbf{R}, N)d\mathbf{R}$  seja a probabilidade de que a outra ponta da cadeia esteja no volume  $d\mathbf{R}$  em torno de  $\mathbf{R}$  após  $N$  passos. Podemos escrever

$$P(\mathbf{R}, N) = \int P(\mathbf{R} - \mathbf{r}, N - 1)g(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (2.5)$$

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

$$g(\mathbf{r}) = \frac{\delta(r - l)}{4\pi l^2}. \quad (2.6)$$

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

$$\int r_\alpha g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = 0, \quad \int r_\alpha r_\beta g(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{l^2}{3}\delta_{\alpha,\beta}, \quad (2.7)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são índices cartesianos, obtemos a seguinte equação diferencial parcial para  $P(\mathbf{R}, N)$ :

$$\frac{\partial P}{\partial N} = \frac{l^2}{6}\nabla^2 P. \quad (2.8)$$

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

$$P(\mathbf{R}, N) = \left(\frac{3}{2\pi Nl^2}\right)^{3/2} \exp\left[-\frac{3\mathbf{R}^2}{2Nl^2}\right], \quad (2.9)$$

como queríamos mostrar.

Vale ressaltar que interações que ocorrem apenas entre segmentos próximos ao longo do polímero podem ser introduzidas em modelos de passeio aleatório na forma de correlações de curto alcance entre os passos da cadeia. Estas correlações não alteram o valor do expoente  $\nu = 1/2$  uma vez que podem ser mapeadas numa cadeia ideal com um comprimento de persistência efetivo, sendo portanto equivalentes ao passeio aleatório. Por exemplo, podemos introduzir uma correlação de curto alcance na orientação dos segmentos, supondo, por exemplo,  $\langle \mathbf{r}_n \cdot \mathbf{r}_m \rangle = l^2 e^{-|n-m|/\xi}$ . Levando isso em (2.4) (e

<sup>1</sup>Associamos o tamanho médio da cadeia à quantidade  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle^{1/2} = N^{1/2}l$ , que é muito menor que o tamanho total  $Nl$ , medido ao longo do contorno da cadeia.

supondo  $\xi \ll N$ ), encontramos

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle = Nl^2 + 2l^2 \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N e^{-|i-j|/\xi}, \quad (2.10)$$

$$= l^2 \left[ \frac{e^{1/\xi} + 1}{e^{1/\xi} - 1} \right] N, \quad (2.11)$$

que ainda é da forma da lei de potência da eq. (2.1) com expoente ideal  $\nu = 1/2$ .

A correlação de curto alcance não é capaz de evitar que a cadeia se cruze consigo própria. Um modelo onde os cruzamentos são proibidos é conhecido como passeio aleatório auto-excludente (*self-avoiding walk* ou SAW, em inglês).

Não há solução analítica para  $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$  no caso do SAW, mas a partir de um modelo de polímero em rede na presença de solvente Flory (Flory, 1949) obteve o resultado aproximado

$$\langle \mathbf{R}^2 \rangle \sim N^{6/5}. \quad (2.12)$$

O melhor resultado conhecido atualmente foi obtido numericamente por (Clisby, 2010),  $\nu = 0,588$ . Claramente, o tamanho médio de uma cadeia SAW é maior que o de uma cadeia ideal, ou seja, a auto-exclusão leva à expansão da cadeia. Entretanto a forma da lei de potência dada na eq. (2.1) ainda é a mesma.

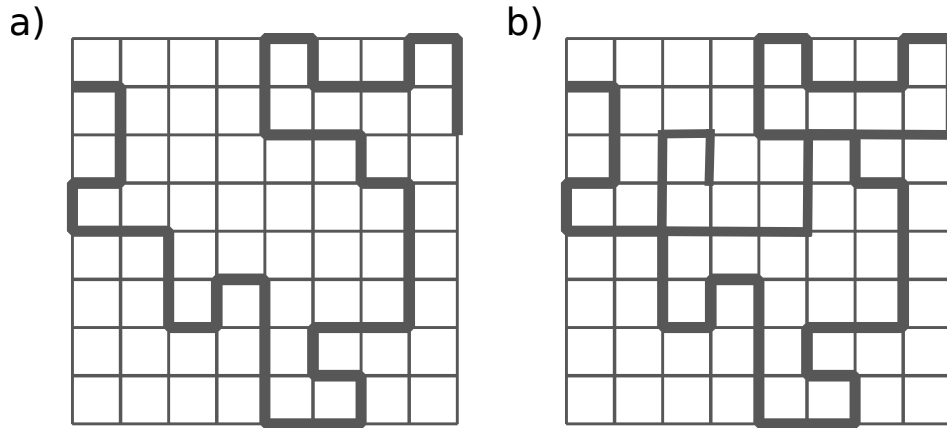
O polímero se comporta próximo de um SAW em solução diluída em um bom solvente (quando as interações intra-cadeia são mais importantes que as interações inter-cadeias).

## 2.2 Modelo de rede

Um dos modelo mais simples para configuração macromolecular é o *self-avoiding walk*<sup>2</sup> (SAW) numa rede Figura 2.6a. A ideia de simular polímeros numa rede, entretanto, é muito mais antiga que o conhecimento de universalidade. Já na década de 50 Montroll (Montroll, 1950) e King (King, 1951) realizaram as primeiras simulações. Cada sítio da rede que está ocupado pela caminhada corresponde a um monômero, e o segmento conectando dois passos subsequentes da caminhada pode ser interpretado como uma ligação  $C - C$ . Assim como no modelo RIS, apresentado anteriormente, existem três escolhas

---

<sup>2</sup>caminhada auto-excludente, em português



**Figura 2.6:** Exemplo de (a) uma caminhada auto-excludente (SAW) e de uma (b) caminhada aleatória (RW) numa rede quadrada bidimensional.

para cada ligação, no modelo SAW temos  $z - 1$  escolhas a cada passo da caminhada, onde  $z$  é o número de primeiros vizinhos ou número de coordenação da rede. Se nós desconsiderarmos completamente as interações de volume excluído, estaremos considerando um simples *random walk*<sup>3</sup> (RW), onde dupla ocupação dos sítios é permitida (Figura 2.6b). Como modelo de um polímero diluído em solução, o RW produz o expoente não realístico  $\nu = \frac{1}{2}$ . Uma variante do RW é o “*non-reversal random walk*” (NRRW), onde há uma interação de curto alcance no qual ainda é permitido que a caminhada se cruze, mas não é permitido que a caminhada dobre sobre si mesma. Ou seja, há uma “memória” de um passo na caminhada. A função partição para cada um destes casos é facilmente calculada,

$$\mathcal{Z}_N^{RW} = z^N, \quad (2.13)$$

$$\mathcal{Z}_N^{NRRW} = z(z - 1)^{N-1}. \quad (2.14)$$

A escolha da rede é arbitrária, uma vez que as propriedades universais dependem somente da dimensionalidade do sistema. Segue que a escolha é feita de acordo com a conveniência computacional.

Para o caso de considerarmos uma SAW em uma rede a única interação considerada é que dois “monômeros” não podem ocupar o mesmo sítio da rede. Seja  $z$  o número de coordenação da rede, então nós temos, para o número de SAW’s de tamanho  $N$  (de Gennes, 1988)

$$\mathcal{Z}_N \propto z_{ef}^N N^{\gamma-1}, \quad (2.15)$$

onde  $z_{ef}$  é o número de coordenação efetivo, com  $z_{ef} < z - 1$ , e  $\gamma$  um expoente crítico dado por  $\gamma \sim 7/6$  (de Gennes, 1988). Na tabela 2.1 mostramos uma lista de  $z_{ef}$  para várias redes (Note que cada caminhada tem exatamente a mesma probabilidade.).

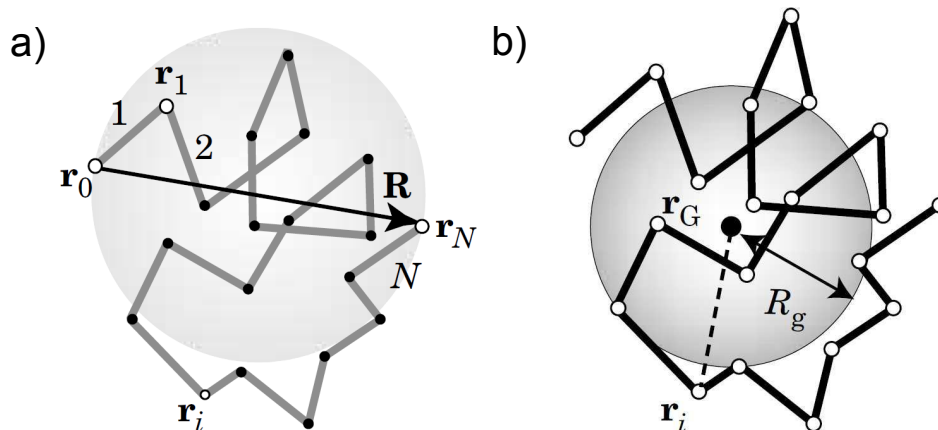
<sup>3</sup>caminhada aleatória, em português

Dimensão	rede	$z$	$z_{ef}$
$d = 2$	hexagonal	3	1,8478
	quadrada	4	2,6385
	triangular	6	4,1520
$d = 3$	sc	6	4,6835
	bcc	8	6,5295
	fcc	12	10,035

**Tabela 2.1:** Comparação entre número de coordenação  $z$  e número de coordenação efetivo  $z_{ef}$  para algumas redes em duas e três dimensões.

A Eq. 2.15 dá o número de diferentes caminhadas de  $N$  passos na rede que não se interceptam. Em sistemas poliméricos, isto corresponde a uma cadeia isolada em um bom solvente (Doi, 1996). Podemos pensar nas moléculas do solvente como estando nos sítios vazios. A interação resultante entre solvente-solvente, monômero-solvente e monômero-monômero é sumarizada na interação de volume excluído entre os monômeros. A equação (2.15) mostra uma das principais dificuldades que devemos superar. Existem  $z(z-1)^{N-1}$  NRRW's de tamanho  $N$ , entretanto, somente um número da ordem de  $N^{\gamma-1}(z_{ef}/(z-1))^N(z-1)/z$  entre todas as NRRW's são *self-avoiding* (de Gennes, 1988). Segue que, a probabilidade de encontrar um SAW ao gerar uma NRRW decai exponencialmente.

Mas não há interesse somente na função de partição  $\mathcal{Z}_N$ , especialmente pelo fato de não poder ser medida diretamente. Outra grandeza física de grande interesse é o valor quadrático médio da distância ponta-a-ponta (Fig. 2.7a)



**Figura 2.7:** Ilustração (a) do vetor ponta-a-ponta  $R$  e (b) do raio de giração  $R_G$  de uma cadeia.

$$\langle R^2(N) \rangle = \langle (\mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_N)^2 \rangle \propto N^{2\nu} \quad (2.16)$$

e o raio de giração (Fig. 2.7b), definido como

$$\langle R_G^2(N) \rangle = \frac{1}{2N^2} \left\langle \left( \sum_i^N \sum_j^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)^2 \right) \right\rangle \propto N^{2\nu}. \quad (2.17)$$

O raio de giração pode ser entendido como o raio médio do volume esférico ocupado pela cadeia. Ambas as grandezas têm a mesma lei de potência, com  $\nu \sim 0,588$  (Clisby, 2010). Para RW's pode-se mostrar que  $\langle R^2(N) \rangle / \langle R_G^2(N) \rangle = 6$  (Doi, 1996; Flory, 1969). O raio de giração é de especial interesse, uma vez que pode ser medido diretamente da função estrutura (Doi, 1996; Flory, 1969). A equação 2.17 nos leva a outro problema sério que iremos discutir rapidamente para o caso de RW's tridimensionais. Para RW's nós obtemos  $\langle R^2(N) \rangle = l^2 N$ , onde  $l$  é o parâmetro de rede. Para  $N \gg 1$  a distribuição de vetores ponta-a-ponta é uma Gaussiana, como mostrado anteriormente na Eq. (2.9). A largura é justamente  $\langle R^2(N) \rangle$ . Para a flutuação em  $R^2$  obtemos

$$\Delta_{R^2} = \frac{1}{\langle R^2(N) \rangle} \sqrt{\langle R^4(N) \rangle - \langle R^2(N) \rangle^2} = \sqrt{2/3}, \quad (2.18)$$

que é um problema, visto que usualmente a variância  $\Delta_{R^2}$  diminui com o aumento do tamanho do sistema, enquanto que aqui este não é o caso. Este problema pode ser encontrado em outros sistemas e pode levar a complicações no decurso da simulação (Binder & Heermann, 1986)<sup>4</sup>. Para SAW's  $P(\mathbf{R}, N)$  não é conhecida exatamente (de Gennes, 1988; Doi & Edwards, 1986), entretanto, temos a forma de escala

$$P(\mathbf{R}, N) = N^{-d\nu} f(R/N^\nu). \quad (2.19)$$

Novamente  $\Delta_{R^2(N)}$  não se anula (e.g.  $\Delta_{R^2(N)} \sim 0,70$  (Batoulis & Binder, 1988)). Para uma simulação isto significa que o erro relativo para a determinação de  $R^2$  é  $\Delta_{R^2} / \sqrt{N_p}$  onde  $N_p$  é o número de cadeias geradas na simulação. Ou seja, nós precisamos de tantas cadeias longas quanto curtas para obter a mesma precisão relativa.

### 2.2.1 Distribuição de segmentos

A grandeza de maior interesse nesse trabalho é a distribuição de segmentos de uma cadeia, uma vez que esta distribuição está diretamente conectada com as propriedades de transporte e propriedades fotofísicas de um sistema polimérico, como discutido na introdução. Esta distribuição, como será mostrado adiante, é exponencial para ambos os casos, RW e SAW. Nós derivamos analiticamente abaixo a distribuição de

<sup>4</sup>Para o raio de giração  $\Delta_{R_G}$  também não é zero, apesar de menor que  $\Delta_{R^2}$ .

comprimentos de conjugação de um polímero ideal (RW) com as seguintes hipóteses: (i) Um polímero pode ser visto como um conjunto de  $N$  unidades conjugadas; (ii) as unidades conjugadas são descorrelacionadas; (iii) As quebras de conjugação ocorrem apenas entre as unidades conjugadas, nunca entre as unidades; (iv) a probabilidade de ocorrência de uma quebra de conjugação ( $p$ ) é uniforme ao longo da cadeia. Nós avançamos um pouco em relação as derivações encontradas nas referências (Kohler & Woehl, 1995; Yaliraki & Silbey, 1996) e obtivemos a incerteza nesta distribuição.

Sob essas hipóteses, o número médio de segmentos conjugados de  $q$  unidades numa cadeia com  $N$  unidades conjugadas é

$$n_{q,N} = \sum_{B=0}^{N-1} p^B (1-p)^{N-1-B} n_{q,N}^{(B)}, \quad (2.20)$$

onde  $B$  é o número de quebras e a soma sobre o grau de liberdade interno das unidades conjugadas já foi feito.  $n_{q,N}^{(B)}$  é o número total de  $q$ -segmentos entre as  $C_{N-1}^B = \frac{(N-1)!}{B!(N-1-B)!}$  diferentes formas de se colocar  $B$  quebras numa cadeia de tamanho  $N$ . Pode ser mostrado que (Kohler & Woehl, 1995; Yaliraki & Silbey, 1996)

$$n_{q,N}^{(B)} = \begin{cases} \delta_{q,N}, & (B=0), \\ (B+1) C_{N-q-1}^{B-1}, & (B>0). \end{cases} \quad (2.21)$$

Combinando (2.20) e (2.21) nós obtemos o resultado pretendido

$$n_{q,N} = \begin{cases} p(1-p)^{q-1}[2+p(N-q-1)], & (q < N), \\ (1-p)^{N-1}, & (q = N), \end{cases} \quad (2.22)$$

Pode-se verificar a regra de soma,  $\sum_{q=1}^N q n_{q,N} = N$ . No limite  $q \ll N$  nós obtemos

$$n_{q,N} \sim N p^2 (1-p)^{q-1}, \quad (q \ll N). \quad (2.23)$$

o que implica numa dependência exponencial de  $n_{q,N}$  com  $q$ .

$n_{q,N}^{(B)}$  é a soma de números de  $q$ -segmentos por cadeia nas  $C_{N-1}^B$  diferentes cadeias de tamanho  $N$  com  $B$  quebras. Esta quantidade pode ser escrita como (Yaliraki & Silbey, 1996)

$$n_{q,N}^{(B)} = \sum_{n_1=1}^N \cdots \sum_{n_{B+1}=1}^N \delta \left( N - \sum_{i=1}^{B+1} n_i \right) \left[ \sum_{j=1}^{B+1} \delta(n_j - q) \right]. \quad (2.24)$$

As deltas devem ser entendidas como deltas de Kronecker. Isto pode ser expresso na seguinte forma

$$n_{q,N}^{(B)} = (B+1) \sum_{n_1=1}^N \cdots \sum_{n_B=1}^N \delta \left( N - q - \sum_{i=1}^B n_i \right). \quad (2.25)$$

$s_{q,N}^{(B)}$  é a soma do quadrado do número de  $q$ -segmentos por cadeia nas  $C_{N-1}^B$  diferentes cadeias de tamanho  $N$  com  $B$  quebras. Esta grandeza pode ser escrita como

$$s_{q,N}^{(B)} = \sum_{n_1=1}^N \cdots \sum_{n_{B+1}=1}^N \delta \left( N - \sum_{i=1}^{B+1} n_i \right) \left[ \sum_{j=1}^{B+1} \delta(n_j - q) \right]^2. \quad (2.26)$$

Isto pode ser reescrito como

$$\begin{aligned} s_{q,N}^{(B)} = (B+1) \sum_{n_1=1}^N \cdots \sum_{n_B=1}^N \delta \left( N - q - \sum_{i=1}^B n_i \right) \\ + B(B+1) \sum_{n_1=1}^N \cdots \sum_{n_{B-1}=1}^N \delta \left( N - 2q - \sum_{i=1}^{B-1} n_i \right). \end{aligned} \quad (2.27)$$

Usando (2.21) e (2.25) chegamos a

$$s_{q,N}^{(B)} = n_{q,N}^{(B)} + \begin{cases} 0, & (B=0), \\ 2\delta(N-2q), & (B=1), \\ B(B+1)C_{N-2q-1}^{B-2}, & (B>1). \end{cases} \quad (2.28)$$

Usando esta expressão em

$$s_{q,N} = \sum_{B=0}^{N-1} p^B (1-p)^{N-1-B} s_{q,N}^{(B)}, \quad (2.29)$$

resulta em

$$s_{q,N} = n_{q,N} + \begin{cases} A_{q,N}, & (2q < N), \\ 2p(1-p)^{N-2}, & (2q = N), \\ 0, & (2q > N), \end{cases} \quad (2.30)$$

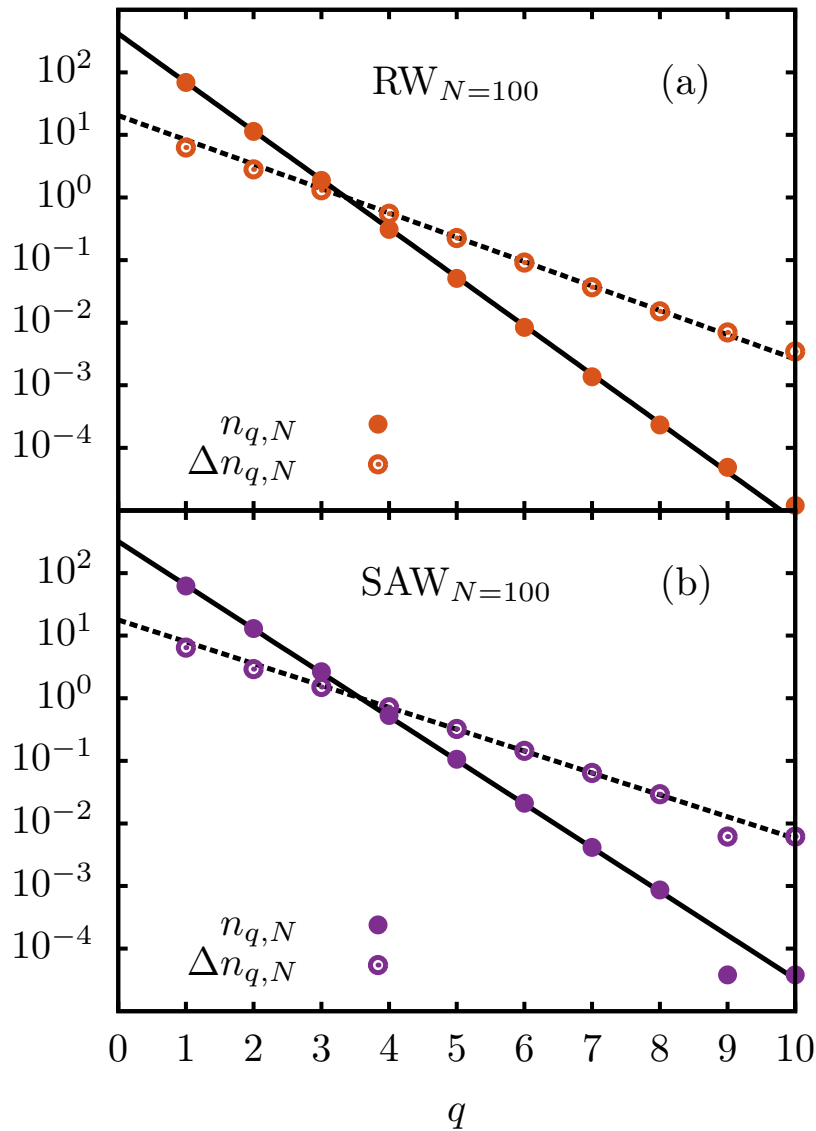
onde

$$A_{q,N} = p^2(1-p)^{2q-2} [6 + 6p(N-2q-1) + p^2(N-2q-1)(N-2q-2)]. \quad (2.31)$$

No limite  $N \gg q$ , usando (2.23) e (2.30), encontramos

$$\Delta n_{q,N} = \sqrt{s_{q,N} - n_{q,N}^2} \sim \sqrt{n_{q,N}}. \quad (2.32)$$

Num polímero em rede nós podemos indentificar um segmento com uma unidade conjugada e uma sequência de  $q$  segmentos ao longo de uma mesma direção com segmento conjugado de tamanho  $q$ . Na Fig. 2.8 nós mostramos a distribuição de comprimentos de conjugação,  $n_{q,N}$ , e a correspondente incerteza,  $\Delta n_{q,N}$ , obtida numericamente de  $10^6$  amostras de cadeias isoladas com  $N = 100$  segmentos numa rede cúbica simples. A Fig. 2.8(a) corresponde a um passeio aleatório (RW, ou seja, cadeia ideal) e a Fig.



**Figura 2.8:** Distribuição de tamanhos de segmentos (círculos sólidos) e a correspondente incerteza (círculos abertos) obtida numericamente de  $10^6$  amostragens de cadeias isoladas com  $N = 100$  segmentos numa rede cúbica. (a) RW; (b) SAW. As linhas sólidas correspondem à fórmula (2.23) e as linhas pontilhadas correspondem à fórmula (2.32), com  $p = 5/6$  (RW) e  $p = 4/5$  (SAW).

2.8(b) corresponde a uma caminhada auto-excludente (SAW). Este último é a versão de

rede de um polímero diluído em solução no caso de um bom solvente. As linhas cheias correspondem a Eq. (2.23) e as linhas pontilhadas a Eq. (2.32). Para o RW as linhas correspondem a  $p = 5/6$ , enquanto para SAW elas correspondem a  $p = 4/5$ .

O valor  $p = 5/6$  para o caso RW reflete as cinco das seis alternativas para a direção de um dado segmento no passo seguinte ser diferente da direção do passo precedente. Apesar da interação de volume excluído presente no caso SAW violar a hipótese (ii) da nossa derivação, a 2.8(b) mostra que as Eqs. (2.23) e (2.32) continuam válidas para o caso SAW, pelo menos para segmentos menores (que são os mais prevalentes). O valor  $p = 4/5$  reflete um RW onde a possibilidade do segmento se sobrepor com o segmento precedente foi eliminada (NRRW), deixando apenas quatro das cinco direções que “quebram a conjugação”.

Este resultado é a resposta para nossa primeira questão. A distribuição dos tamanhos de segmentos de uma solução bastante diluída tem a forma da distribuição de tamanhos de segmentos de uma cadeia ideal (exponencial) (2.23) e (2.32), mas com uma “rigidez” renormalizada (maior),  $1 - p$ . A cadeia SAW é mais expandida (tem maior distância ponta-a-ponta) em comparação ao caso RW, mas, como será visto nas próximas seções, a maior rigidez do SAW *não é* a causa direta dessa expansão.

No próximo capítulo iniciaremos uma descrição mais detalhada da simulação das propriedades de sistemas poliméricos. Apresentaremos os métodos de simulação estáticos (3.1.1), para geração de cadeias, e os métodos dinâmicos (3.1.2), usados para equilíbrio de sistemas bem como para obtenção de propriedades dinâmicas de sistemas poliméricos, com uma breve discussão sobre aplicações de cada modelo em casos específicos. Após isso discutiremos sobre os algoritmos usados na simulação de sistema de muitas cadeias (3.3), que são o principal objeto de estudo deste trabalho.

---

---

## CAPÍTULO 3

---

# Método de Simulação e Algoritmos

## 3.1 Método de Monte Carlo

Métodos de Monte Carlo (Metropolis *et al.*, 1953) foram, por um longo período, a única forma de obter informação direta de polímeros contendo um grande número de ligações. Muito antes dos métodos de grupo de renormalização estabelecerem os princípios de universalidade de expoentes críticos, dados obtidos por Monte Carlo sugeriam isso fortemente (Domb, 1969; Hammerlsey & Handscomb, 1983). Na seção seguinte iremos apresentar os casos de (i) algoritmos estáticos, onde cadeias são geradas (por algum método específico) e cada nova cadeia é estatisticamente independente das anteriores; e (ii) de algoritmos dinâmicos, onde cadeias são geradas numa configuração inicial qualquer e depois são relaxadas (equilibradas) através do método de Monte Carlo.

### 3.1.1 Métodos estáticos

Métodos estáticos geram cadeias através de caminhadas aleatórias, e cada cadeia é independente das anteriores. A forma mais simples, denominada *amostragem*

*simples*, que foi o primeiro método de Monte Carlo usado para polímeros (King, 1951; Montroll, 1950; Wall *et al.*, 1955), consiste em gerar uma caminhada de  $N$  passos numa rede onde cada ponto tem um número  $z$  de vizinhos. O primeiro passo é escolhido aleatoriamente em qualquer uma das  $z$  direções possíveis. O passo seguinte é escolhido em qualquer uma das  $(z - 1)$  direções possíveis, excluindo-se a possibilidade de dupla ocupação. Se, por exemplo, no  $i$ -ésimo passo houver uma tentativa de dupla ocupação de um sítio, o processo é interrompido e rejeitado, reiniciando-se uma nova caminhada desde o início. Desta forma todas as configurações de cadeias geradas tem mesma probabilidade (Doi & Edwards, 1986). Este é o método mais simples de se gerar cadeias poliméricas numa rede. Uma das desvantagem deste método é que é bastante custoso computacionalmente gerar cadeias longas. Vários outros métodos são encontrados na literatura, inclusive tentativas que combinam mais de um método (Rapaport, 1985).

### 3.1.2 Métodos Dinâmicos

Os métodos dinâmicos consistem em um processo estocástico markoviano, onde configurações subsequentes  $\mathbf{r}_\mu$  do sistema são geradas a partir da configuração anterior  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}'' \rightarrow \dots$  com uma dada probabilidade de transição  $W(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}')$ . A escolha dessa taxa de transição não é única, sendo necessário apenas que o princípio do balanço detalhado com a distribuição de equilíbrio  $P_{eq}(\mathbf{r})$ , seja obedecido

$$P_{eq}(\mathbf{r})W(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}') = P_{eq}(\mathbf{r}')W(\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}). \quad (3.1)$$

Em geral, a escolha do movimento básico de Monte Carlo  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$  também é arbitrária, e no caso de cadeias poliméricas, tais escolhas apenas diferem pelas unidades básicas de movimento, como mostra a Fig. 3.1

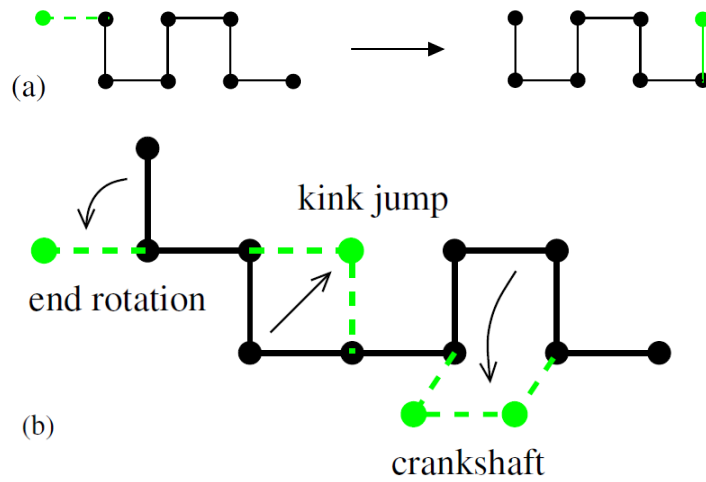
Se atribuimos uma energia  $U(\mathbf{r})$  para cada configuração  $\mathbf{r}$ , a distribuição de equilíbrio é dada por  $P_{eq}(\mathbf{r}) = (1/\mathcal{Z}) \exp\{-U(\mathbf{r})/k_B T\}$ , e então a equação (3.1) nos diz que

$$\frac{W(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}')}{W(\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r})} = \exp\{-(U(\mathbf{r}') - U(\mathbf{r}))/k_B T\}. \quad (3.2)$$

De acordo com o algoritmo de Metropolis (Metropolis *et al.*, 1953), o movimento será aceito com probabilidade dada por

$$P\{\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'\} = \min\{1, \exp\{-(U(\mathbf{r}') - U(\mathbf{r}))/k_B T\}\}. \quad (3.3)$$

Na prática, a cada passo do algoritmo:



**Figura 3.1:** Exemplos de algoritmos de Monte Carlo dinâmico para SAW: As ligações que são “movidas” são mostradas como linhas pontilhadas (após o movimento), enquanto as ligações que não são alteradas são mostradas em linhas cheias. (a) Algoritmo de *reptation* (E. Eisenriegler & Kremer, 1982; Kremer, 1985); (b) Algoritmos do tipo *kink-jump* (Birshtein *et al.*, 1983; Kremer & Lyklema, 1985a,b) mostrando três tipos de movimento: *end-bond rotation*, *kink-jump motion*, e  $90^\circ$  *crankshaft rotation*. Figura extraída de (Baschnagel *et al.*, 2004).

1. Seleccionamos uma partícula aleatoriamente e calculamos sua energia  $U(\mathbf{r}^N)$ .
2. Realizamos uma tentativa de movimento:  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$ , e calculamos a nova energia  $U(\mathbf{r}'^N)$ .
  - Se  $W(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}')$  é igual a um, a nova configuração é aceita e contada nas promedias;
  - Se  $W(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}')$  é um número entre 0 e 1, o movimento é aceito com probabilidade  $\exp\{-(U(\mathbf{r}') - U(\mathbf{r}))/k_B T\}$ .

No caso atérmico, que pode ser visto com um limite onde  $T \rightarrow \infty$ , cada configuração tem exatamente o mesmo peso estatístico  $P_{eq}(\mathbf{r}) = 1/\mathcal{Z}_N^{SAW}$ . Segue que, a equação (3.1) nos diz que a probabilidade de transição  $\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}'$  deve ser a mesma probabilidade da transição inversa,  $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}$ . Ou seja, caso não haja dupla ocupação de sítios o movimento é sempre aceito.

No limite em que o número  $n$  de configurações geradas tende a infinito, as configurações  $\mathbf{r}$  geradas são distribuídas de acordo com a distribuição de equilíbrio  $P_{eq}(\mathbf{r})$ , desde que não haja problemas com a ergodicidade do algoritmo. Assim, a média

de qualquer observável  $A(\mathbf{r})$  é aproximada por uma média aritmética simples,

$$\langle A \rangle \approx \frac{1}{n} \sum_{\mu=1}^n A(\mathbf{r}_\mu), \quad (3.4)$$

que pode ser interpretada como uma média no tempo se associarmos uma variável tempo ao índice  $\mu$  de cada configuração gerada. Este tempo é denominado *passo de Monte Carlo*<sup>1</sup> (MCS). Como os movimentos  $\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r}$  envolvem poucos monômeros, ou um único monômero, escolhemos um passo de Monte Carlo como unidade de tempo. Nesse sentido, o procedimento de Monte Carlo pode ser interpretado como uma realização numérica de um processo markoviano descrito por uma equação mestra para a probabilidade  $P(\mathbf{r}, t)$  da configuração  $\mathbf{r}$  ocorrer no tempo  $t$  (Muller-Krumbhaar & Binder, 1973),

$$\frac{d}{dt}P(\mathbf{r}, t) = - \sum_{\mathbf{r}'} W(\mathbf{r} \rightarrow \mathbf{r}')P(\mathbf{r}, t) + \sum_{\mathbf{r}'} W(\mathbf{r}' \rightarrow \mathbf{r})P(\mathbf{r}', t). \quad (3.5)$$

A equação (3.1) garante que  $P_{eq}(\mathbf{r})$  é solução estacionária de (3.5). Se todos os estados são acessíveis,  $P(\mathbf{r}, t)$  deve relaxar para  $P_{eq}(\mathbf{r})$  quando  $t \rightarrow \infty$ , qualquer que seja a condição inicial.

Em termos da dinâmica do sistema, a interpretação do Método de Monte Carlo, no esquema de Metropolis, é útil em dois aspectos:

1. É possível descrever a dinâmica, propriamente dita, de sistemas poliméricos. Por exemplo, um modelo básico da dinâmica de polímeros é o modelo de Rouse (Doi & Edwards, 1986; Rouse, 1953), que descreve o movimento Browniano de uma cadeia num banho térmico, de modo que o banho térmico induz, estocasticamente, mudanças de configuração locais. O modelo de Rouse descreve a dinâmica de cadeias reais, não muito longas, em soluções concentradas sendo de grande relevância no estudo de propriedades dinâmicas.
2. Numa simulação de dinâmica de Monte Carlo, a configuração inicial normalmente não é estatisticamente representativa, ou seja, não representa a distribuição de equilíbrio. O método de Metropolis pode ser entendido como um processo de Markov no qual uma caminhada aleatória é construída de modo que a probabilidade de visitar um ponto particular do espaço de configurações  $\mathbf{r}^N$  é proporcional ao fator de Boltzmann  $\exp[-\beta[U(\mathbf{r}^N)]]$ . Assim, o sistema pode ser “equilibrado” pela dinâmica de Monte Carlo.

---

<sup>1</sup>*Monte Carlo step* em inglês.

O objeto de estudo deste trabalho envolve o item (2) citado acima. Deste modo iremos focar nossa atenção na dinâmica de Monte Carlo para relaxação de sistemas poliméricos cuja configuração inicial é gerada por meio de caminhadas aleatórias SAW.

### 3.1.3 Estimativa do tempo de relaxação para uma única cadeia

Na equação (3.4) a média deve ser tomada de modo que as primeiras  $n_0$  configurações sejam omitidas da média, uma vez que estas serão fortemente correlacionadas à configuração inicial. Portanto, precisamos conhecer  $n_0$  para evitar promediações que envolvam configurações fora do equilíbrio. Além disso, é necessário conhecer quantas configurações devem ser geradas para obter certa precisão estatística. Para o caso de amostragem simples, onde as configurações são descorrelacionadas, o erro  $\delta A$  de  $\bar{A}$  em  $n$  amostragens é, para  $n \gg 1$ ,

$$\langle(\delta A)^2\rangle = (\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2)/N. \quad (3.6)$$

Mas a equação (3.6) não pode ser usada na amostragem por importância de Metropolis (Metropolis *et al.*, 1953) onde configurações subsequentes são fortemente correlacionadas. A precisão das médias depende então dos tempos de relaxação dinâmica  $\tau_A^{(nl)}$ ,  $\tau_A^{(l)}$  do modelo estocástico, definidos pela equação (3.5). A definição do tempo de relaxação linear  $\tau_A^{(l)}$  é dada pela integral da “função relaxação”  $\varphi_A^{(l)}(t)$ :

$$\tau_A^{(l)} \equiv \int_0^\infty \varphi_A^{(l)}(t) dt, \quad (3.7)$$

onde

$$\varphi_A^{(l)}(t) \equiv \frac{\langle A(0)A(t)\rangle - \langle A\rangle^2}{\langle A^2\rangle - \langle A\rangle^2} \quad (3.8)$$

Similarmente, a equilibração do sistema também é caracterizada por uma função relaxação não-linear

$$\varphi_A^{(nl)}(t) \equiv \frac{\langle A(t)\rangle - \langle A(\infty)\rangle}{\langle A(0)\rangle - \langle A(\infty)\rangle}, \quad (3.9)$$

e portanto,

$$\tau_A^{(nl)} \equiv \int_0^\infty \varphi_A^{(nl)}(t) dt, \quad (3.10)$$

e a condição de que as médias, de acordo com a equação (3.4), incluem somente configurações de equilíbrio pode ser dada por

$$t_0 \gg \tau_A^{(nl)}. \quad (3.11)$$

No caso de cadeias *random walk* o tempo de relaxação  $\tau_N$  cresce com  $N$ , segundo o modelo de Rouse (Doi & Edwards, 1986; Rouse, 1953)

$$\tau_N = N^2, \quad (3.12)$$

supondo que o tempo seja medido em unidades de *MCS*/monômero e que um dos algoritmos mostrados na Fig. 3.1 seja usado.

## 3.2 Algoritmos Dinâmicos

Nesta seção iremos apresentar e discutir as propriedades de alguns dos principais algoritmos usados em dinâmica de Monte Carlo. Estes algoritmos são baseados nos movimentos de MC mostrados na Fig. (3.1).

### 3.2.1 Método *Kink-jump*

No trabalho original de Verdier (Verdier, 1973; Verdier & Stockmayer, 1962), onde esse método foi introduzido, apenas um monômero era movido; ou seja, os únicos movimentos possíveis eram *end-bond* e *kink-jump*, enquanto movimentos como *crankshaft* não eram permitidos (ver Fig. 3.1). Para caminhadas aleatórias simples, onde sítios da rede podem ter ocupações múltiplas, as simulações são consistentes com o Modelo de Rouse (Doi & Edwards, 1986; Rouse, 1953) para propriedades a longos tempos<sup>2</sup>. Entretanto, na presença de volume excluído a situação muda drasticamente. Verdier (Verdier & Stockmayer, 1966) sugere que com tal interação  $\tau_N \propto N^3$ .

Entretanto, isto diverge do resultado obtido através do seguinte argumento (de Gennes, 1988): como resultado de um movimento local de um monômero da cadeia, o centro de massa deve se deslocar uma distância da ordem de  $\mathbf{l}/N$ , onde  $\mathbf{l}$  é um vetor conectando dois sítios primeiros vizinhos na rede, e cuja orientação é aleatória. Esses deslocamentos se somam difusivamente, e depois de  $N\tau_N$  desses movimentos, um deslocamento quadrático médio da ordem do quadrado da distância ponta-a-ponta é alcançado:  $(\mathbf{l}/N)^2 N\tau_N = \langle R^2 \rangle \sim \mathbf{l}^2 N^{2\nu}$ . A configuração da cadeia irá relaxar completamente quando o centro de massa tiver se deslocado uma distância da ordem de  $\sqrt{\langle R^2 \rangle}$ . Esses argumentos

---

<sup>2</sup>De fato, para o modelo *freely-jointed* contínuo a equivalência entre o modelo *kink-jump* e o Modelo de Rouse pode ser provado exatamente (Doi & Edwards, 1986).

de escala implicam que a constante de difusão da cadeia,  $D_N = \langle R^2 \rangle / \tau_N$ , escala com  $N$  como

$$D_N \propto N^{-1}, \quad (3.13)$$

independente de restrições de volume excluído. E, portanto, o tempo de relaxação escala com

$$\tau_N \propto N^{1+2\nu}. \quad (3.14)$$

No caso de *Random Walk* ( $\nu = 1/2$ ) o resultado dado pela equação (3.12) é recuperado, mas para o caso SAW ( $\nu \sim 0,59$ ) obtemos  $1 + 2\nu \sim 2,2$ , que é muito menor que 3 obtido por Verdier.

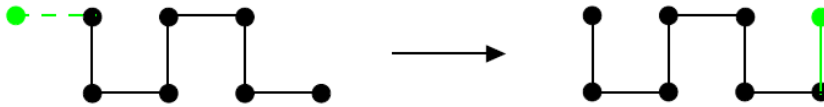
Uma crítica levantada com respeito a esses algoritmos que preservam o comprimento da cadeia, é a falta de ergodicidade (Madras & Sokal, 1987; Verdier, 1969). Podemos identificar configurações “travadas”, as quais não podem equilibrar pelos movimentos do algoritmo. Este problema é mais severo em problemas bidimensionais, entretanto pode ocorrer frequentemente em sistemas tridimensionais muito densos. Então, pelo método *kink-jump* (e suas variantes) não é possível amostrar todo o espaço de fase, mas apenas uma “sub-conjunto ergódico” do espaço de configurações do qual essas “configurações proibidas” são omitidas: uma vez que essas configurações não podem ser equilibradas, o princípio do balanço detalhado também implica que elas não podem ser obtidas ao longo da simulação.

Apesar da falta de ergodicidade ser um problema sério em princípio, suas consequências práticas parecem ser irrelevantes: Em simulações envolvendo cadeias em redes pelo método *kink-jump*, o erro sistemático (devido a não inclusão de configurações proibidas) parece ser menor que os erros estatísticos envolvidos. Isso é esperado, uma vez que o número total de configurações cresce exponencialmente rápido com  $N$  (Eq. (2.2)) e, portanto, o número de configurações acessíveis. Além disso, todas as comparações entre resultados numéricos obtidos com esse algoritmo e com algoritmos estáticos (como o da seção anterior) mostram que os resultados não sofrem de problemas de ergodicidade (Kremer *et al.*, 1982; Verdier & Stockmayer, 1966).

Os métodos *kink-jump* são mais úteis quando estamos interessados em propriedades da cadeia que são dependentes do tempo, uma vez que o algoritmo se aproxima mais da dinâmica do modelo de Rouse (Kremer, 1983; Kremer *et al.*, 1983; Verdier & Stockmayer, 1962). Este algoritmo é muito valioso para simulação de sistemas de muitas cadeias.

### 3.2.2 O algoritmo *Reptation*

A geração de configurações SAW através do algoritmo *reptation* foi originalmente sugerido por Kron (Kron, 1965) e por Wall e Mandel (Wall & Mandel, 1975): Seleccionamos aleatoriamente uma das pontas da cadeia e remove-se a ligação desta ponta, e simultaneamente adiciona-se uma nova ligação, numa direção aleatória, na outra ponta da cadeia. Obviamente essa tentativa de movimento só é efetivada caso não viole as restrições de volume excluído (se energias de interação estiverem presentes, o movimento é aceito de acordo com a probabilidade de transição entre as configurações).



**Figura 3.2:** Movimento de *reptation*: uma ponta da cadeia escolhida aleatoriamente (linha pontilhada) é removida e então um novo vetor de ligação (também escolhido aleatoriamente) é adicionado à outra ponta da cadeia.

Este algoritmo é extremamente simples, e mesmo não representando o movimento real de uma cadeia em escala local (i.e. para distâncias menores que o raio de giração), equilibra a cadeia rapidamente, com tempo de relaxação sendo menor que o previsto pelo modelo de Rouse (equação (3.12)). Qualitativamente, podemos argumentar que o centro de massa da cadeia se move uma distância de  $|\mathbf{R}|/N$  a cada passo, e no intervalo de tempo  $\tau_N$  ( $N\tau_N$  tentativas de movimento) o deslocamento quadrático médio é da ordem de  $\langle R^2 \rangle$ . Segue que  $\langle R^2 \rangle \sim \tau_N$ , ou seja,  $\tau_N \propto N$  (Berretti & Sokal, 1985; Caracciolo & Sokal, 1986)<sup>3</sup>.

Este algoritmo, claramente, não pode ser estritamente ergódico: se todos os sítios primeiros vizinhos das duas pontas da cadeia estão ocupados, nenhum movimento é possível. Essas configurações “travadas” não podem ser obtidas do “sub-conjunto ergódico” ao qual esse algoritmo está restrito. Em geral se argumenta que para o estudo de SAW atérmico os erros sistemáticos são negligenciáveis em comparação com os erros estatísticos (Banavar & Muthukumar, 1982; Nelson *et al.*, 1997). De fato esse problema de não-ergodicidade se torna relevante quando aplicado ao estudo de transição de fase do tipo transição de colapso de uma única cadeia, onde configurações densas tem um grande peso estatístico. A principal aplicação desse algoritmo, entretanto, é na simulação

<sup>3</sup>Trabalhos aplicando técnicas de Renormalização de Grupos ao método de Monte Carlo dinâmico obtiveram  $\tau_N \propto N^{1.02}$  ( $d = 3$ ) (Banavar & Muthukumar, 1982).

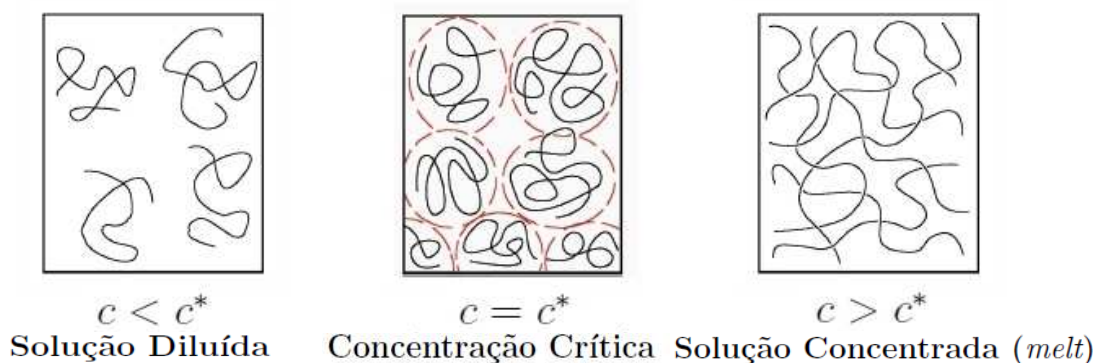
de sistemas de muitas cadeias (como será mostrado adiante), onde o algoritmo se mostra muito eficiente.

O método discutido não é um modelo realista para a dinâmica de polímeros em escalas microscópicas, mas é muito mais rápido que os algoritmos *kink-jump*. Isto posto, o algoritmo se torna uma escolha conveniente para o nosso trabalho, uma vez que estamos apenas interessados em relaxar um sistema de muitas cadeias, e não em propriedades dinâmicas de tal sistema.

### 3.3 Simulação de um sistema de muitas cadeias

Simulações de sistemas de muitas cadeias podem ser utilizadas para uma grande variedade de problemas: como determinação de propriedades termodinâmicas caracterizando misturas poliméricas, ou em problemas de transição de fase do tipo ordem-desordem do *bulk* como função da flexibilidade da cadeia, e mesmo em questões relacionadas à dinâmica do sistema de muitas cadeias (Baumgartner, 1984a,b). Também pode-se estudar como propriedades geométricas de uma única cadeia (distância quadrática média do vetor ponta-a-ponta, raio de giração, etc.) mudam a medida que o sistema se torna mais e mais denso. Argumentos de escala (de Gennes, 1988) predizem uma mudança interessante de comportamento quando o sistema passa do regime diluído (onde as cadeias estão praticamente isoladas umas das outras e, portanto, não interagem entre si para o regime “semi-diluído”, onde os *coils* de cada cadeia independente começam a se interpenetrar (Fig. 3.3), mas a fração de ocupação de sítios da rede  $\phi$  ainda é pequena (e.g.  $\phi < 0,1$ ).

O interesse nessa mudança de comportamento continua para regimes concentrados, que são mais representativos de uma classe de materiais poliméricos amorfos, denominada *polymer melt* (ou apenas *melt*), até o caso limite  $\phi = 1$ . Há um interesse considerável nas propriedades destes sistemas poliméricos densos do ponto de vista prático (Coakley & McGehee, 2004; Friend *et al.*, 1999; Siringhaus, 2005). Claramente técnicas de simulação que funcionam no limite  $\phi = 1$  são de caráter diferente dos métodos usados em casos mais diluídos.



**Figura 3.3:** Em um sistema com muitas cadeias, além da interação das porções de uma cadeia com ela mesma (intra-cadeia), há também interações das porções de uma cadeia com suas vizinhas (inter-cadeia). O esquema da figura mostra como a concentração determina o regime de interação entre as cadeias: (a) solução diluída, (b) solução na concentração crítica e (c) solução concentrada, denominada *melt*.

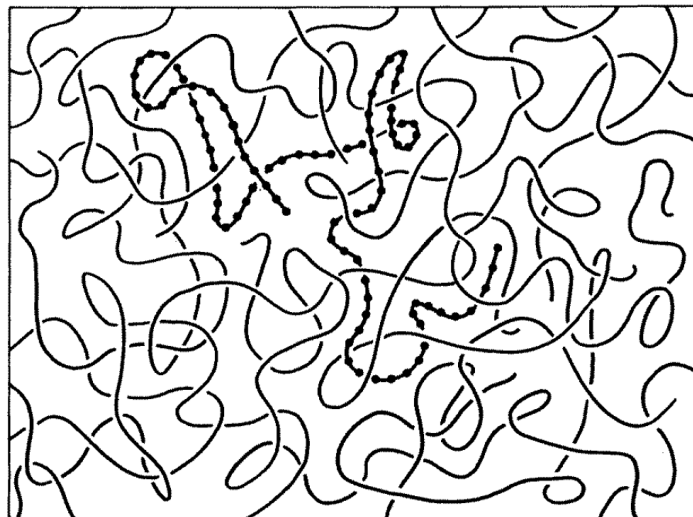
### 3.3.1 Métodos com Dinâmica de *Rouse* vs Dinâmica de *Reptation*

Em princípio, a extensão de ambos, o método *kink-jump* e suas variantes e o algoritmo *reptation* (subseções anteriores), para sistemas poliméricos densos em rede, se dá de forma direta. Obviamente, como já discutido anteriormente, ambos os métodos só se aplicam se a rede possui uma concentração suficientemente grande de sítios vazios (denominadas vacâncias). Para o caso do algoritmo *reptation*, é ainda necessário que tais vacâncias ocorram em sítios adjacentes às pontas da cadeia onde queremos adicionar uma nova ligação (Fig. 3.2). Esperamos, portanto, que a taxa de aceite do algoritmo seja proporcional a  $\phi_v$ , a fração volumétrica de sítios vazios. Então, quando  $\phi_v$  diminui, esperamos que a convergência do algoritmo se torne mais lenta com  $\phi_v \rightarrow 0$  com tempo de relaxação aumentando, pelo menos, com  $1/\phi_v$ , uma vez que devido a efeitos coletivos há a possibilidade de que para alguma  $\phi_v$  ocorra uma transição vítrea (*glass transition*), onde as cadeias ficam basicamente “travadas”, com a constante de difusão indo a zero.

Outro ponto não trivial é a geração da configuração inicial de um sistemas de muitas cadeias: Não é possível preencher a rede com densidades muito altas usando, por exemplo, o método de amostragem simples da seção 3.1.1. Então o que é feito com frequência é preencher a rede com cadeias em configurações completamente esticadas, permitindo simular sistemas com frações volumétricas de vacâncias baixas (muito densas). É necessário então relaxar o sistema cuidadosamente até que as configurações das cadeias estejam equilibradas, antes de iniciar o cálculo das médias das grandezas desejadas.<sup>4</sup>

<sup>4</sup> Outra abordagem consiste em implementar NRRW na rede e então evitar dupla ocupação de sites durante o processo de equilíbrio (Kremer, 1983).

A simulação de sistemas poliméricos densos simulados com várias formas do método *kink-jump* requer algum cuidado. A necessidade da presença de vacâncias: Para ambos os movimentos, *end-bond* e *kink-jump*, uma única vacância é suficiente. Segue então que a taxa de aceite desses processos diminui proporcionalmente com  $\phi_v$  a medida que  $\phi_v \rightarrow 0$ . Por outro lado, como discutido na seção 3.2.1, esses movimentos não são suficientes para produzir relaxação do tipo *Rouse model* para cadeias simples: Os movimentos *kink-jump* de um único monômero não criam novos vetores de ligação, a menos das pontas das cadeias, e então a inclusão do movimento *crankshaft* de  $90^\circ$  se torna crucial. Numa rede cúbica simples esses movimentos *crankshaft* precisam de dois sites adjacentes vazios: segue que esperamos que para  $\phi_v \rightarrow 0$  a taxa de aceite de tal movimento diminua proporcionalmente a  $\phi_v^2$ . Por essa razão, não se pode simular sistemas tão densos com esse algoritmo quanto se pode com o algoritmo *Reptation*. Para  $\phi_v$ 's grandes ( $\phi_v \geq 0,75$ ) os resultados ainda implicam em tempos de relaxação do tipo *Rouse model*,  $\tau_N \propto N^2$  (Kolinsky *et al.*, 1986). Esta é uma assinatura do comportamento de sistemas poliméricos densos onde a interação monômero-monômero está bastante presente e não há ganho energético para cadeia ao se esticar porque há monômeros em todo lugar nas vizinhanças. Ao se esticar o número de interações entre seus próprios monômeros diminui, mas o número de interações com monômeros de outras cadeias aumenta. A cadeia é então dominada mais por fatores entrópicos do que por fatores energéticos, exatamente como na cadeia ideal (Flory, 1969) (Fig. 3.4).



**Figura 3.4:** Cadeias poliméricas num filme denso (*melt*) se comportam como ideais, no sentido de que a distância ponta-a-ponta das cadeias tem valor do expoente  $\nu = 1/2$ . Este resultado foi confirmado experimentalmente por medidas de espalhamento de nêutrons (Benoit *et al.*, 1973; Fischer *et al.*, 1975; R.G.Kirste *et al.*, 1975) onde algumas cadeias são deuterasadas, de forma que a seção de choque de espalhamento é maior. Figura extraída da referência Zallen (2004).

Portanto, o expoente  $\nu$  descrevendo a dimensão linear da cadeia toma valores de uma cadeia Gaussiana ideal  $\nu = \frac{1}{2}$ . Então a equação (3.12) deve ser usada e não a equação (3.14). Deve existir, portanto, uma concentração crítica de vacâncias  $\phi_v$  tal que, para  $\phi_v < \phi_v^c$  as cadeias podem no máximo efetuar movimentos locais, entretanto, com o movimento do centro de massa “congelado”. Para  $\phi_v > \phi_v^c$  existe um vasto regime de concentrações, onde o tempo de relaxação parece variar com o comprimento da cadeia de acordo com a lei de potência (de Gennes, 1971; Doi & Edwards, 1978)

$$\tau_N \propto N^{a(\phi_v)}, \quad (3.15)$$

com um “expoente efetivo”  $a(\phi_v)$  que cresce do valor do expoente de *Rouse* ( $a_{Rouse} = 2$ ) para  $\phi_v$  pequeno e diverge com  $\phi_v \rightarrow \phi_v^c$ . Um comportamento similar é esperado em relação a constante de difusão,

$$D_N \propto N^{-b(\phi_v)}, \quad (3.16)$$

com  $b(\phi_v) = 1$  (expoente de *Rouse*) para  $\phi_v$  grande, e aumentando com a diminuição de  $\phi_v$ . Similarmente espera-se que  $b(\phi_v \rightarrow \phi_v^c) \rightarrow \infty$ . Valores experimentais de  $a(\phi_v)$  e  $b(\phi_v)$  para melts ( $a_{exp} \approx 3, 4$ ,  $b_{exp} = 2$ ) foram obtidos por (Ferry, 1980; Graessley, 1983) e previsões teóricas ( $a = 3$ ,  $b = 2$ ) foram obtidas por De Gennes, e Doi-Edwards (de Gennes, 1971; Doi & Edwards, 1978), respectivamente, para modelos de tubo.

Obviamente, como nem o algoritmo *reptation* nem o algoritmo *kink-jump* são ergódicos mesmo para uma única cadeia (ver subseção 3.1.2), eles não serão ergódicos também para um sistema de muitas cadeias. Para qualquer uma das cadeias, certas configurações “proibidas” nunca são obtidas. Novamente, há motivo pra acreditar que o peso estatístico desses estados inacessíveis é desprezível, e então, de um ponto de vista prático, não há problema. Resultados obtidos por uma grande variedade de autores (Kolinsky *et al.*, 1986; Okamoto, 1983; Sariban & Binder, 1988), que aplicaram diferentes técnicas, mostram resultados sempre em acordo com o erro estatístico.

Neste trabalho usamos o algoritmo de *reptation* para relaxar um sistema de muitas cadeias a partir de uma configuração inicial, pela dinâmica de Monte Carlo. Como discutido na seção anterior, este algoritmo é vantajoso para sistemas de muitas cadeias, com frações de vacância abaixo da fração crítica  $\phi_v^c$  (que é o caso deste trabalho, onde  $0,5 \leq \phi_v \leq 0,98$ ), uma vez que relaxa o sistema de forma relativamente rápida. A configuração inicial de cada sistema estudado foi obtida através da geração de caminhadas aleatórias auto-excludentes (SAW). Os resultados e discussões serão apresentados no próximo capítulo.

---

---

## CAPÍTULO 4

---

# Resultados numéricos e discussão

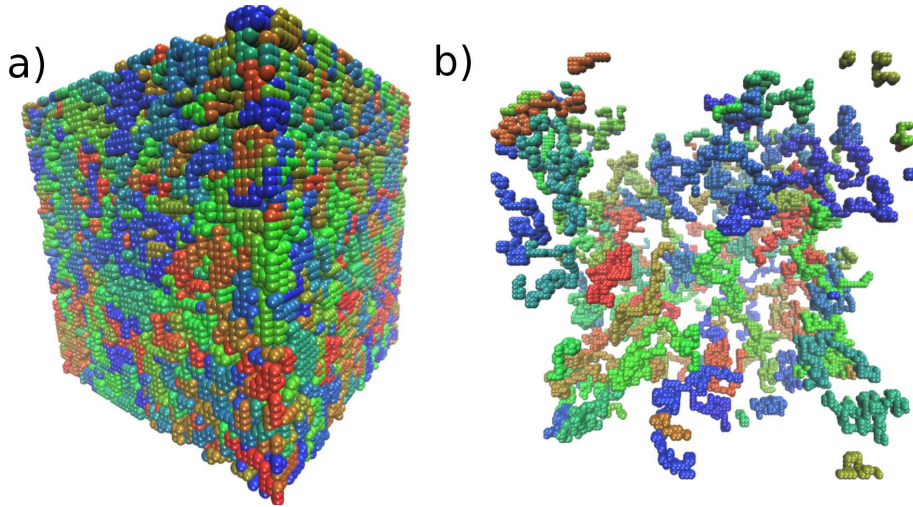
Simulamos sistemas de muitas cadeias de polímeros em uma rede cúbica, com condições de contorno periódicas, variando a fração de ocupação da rede,  $\phi$ , desde  $\phi = 0,02$  (que corresponde a uma ocupação de 2% dos sítios da rede) até  $\phi = 0,5$  (que corresponde a uma ocupação de 50% dos sítios da rede). Em todas as simulações a condição inicial foi obtida gerando-se um conjunto de  $N_p$  cadeias (caminhadas) do tipo SAW (sem dupla ocupação de sítios da rede) monodisperso de  $N$  monômeros (passos). Para cada caso o tamanho da caixa de simulação foi escolhido de modo a produzir um número suficiente de cadeias  $N_p$ , em cada sistema, para uma amostragem estatística representativa. A relação entre esses parâmetros é direta,

$$\phi = \frac{N_p N}{L^3}, \quad (4.1)$$

onde  $L^3$  é o número total de pontos na caixa de simulação. Os parâmetros do modelo são, portanto,  $N$ , que representa o tamanho da cadeia (grau de polimerização), e a fração de ocupação dos sítios da rede,  $\phi$ , que representa a concentração ou a densidade do sistema de muitas cadeias.

Na Figura 4.1(a) nós mostramos um instantâneo do sistema com a maior densidade considerada ( $\phi = 0,5$ ) e na Figura 4.1(b) nós mostramos um instantâneo com a

menor densidade considerada ( $\phi = 0,02$ ), ambas contendo cadeias de tamanho  $N = 100$ .



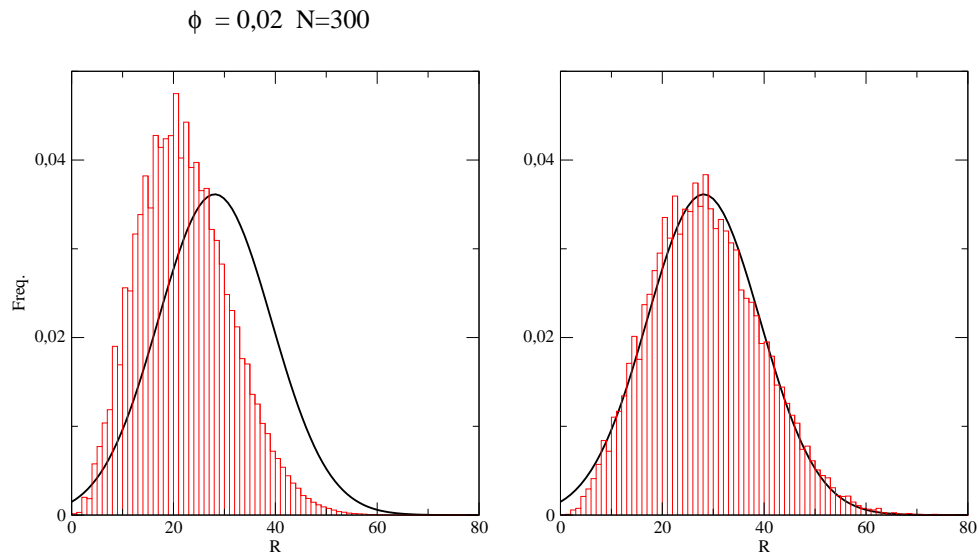
**Figura 4.1:** Instantâneo de duas densidades extremas para o sistema de muitas cadeias. Cada cadeia tem tamanho  $N = 100$ . (a) Sistema de alta densidade ( $\phi = 0,5$ ) com  $N_p = 198$  cadeias; (b) sistema de baixa densidade ( $\phi = 0,02$ ) com  $N_p = 613$ . As cadeias diferentes são indicadas por tons de cores diferentes. Condições de contorno periódicas foram usadas.

## 4.1 Equilibração do sistema

A configuração inicial foi gerada a partir de  $N_p$  SAW numa rede cúbica de  $L^3$  pontos, até que a fração de ocupação  $\phi$  desejada fosse alcançada. Desta forma, a condição inicial do sistema não representa uma configuração de equilíbrio. Isto se deve ao fato de que, com exceção da primeira caminhada SAW gerada, as caminhadas são influenciadas pela presença das caminhadas anteriores. Ou seja, a medida que mais caminhadas são geradas dentro da caixa de simulação, a densidade de sítios ocupados (fração de ocupação) aumenta. Portanto, cada nova caminhada interage com um sistema com uma densidade diferente. Para equilibrar o sistema nós realizamos a simulação de MC, de acordo com o apresentado no capítulo 3.

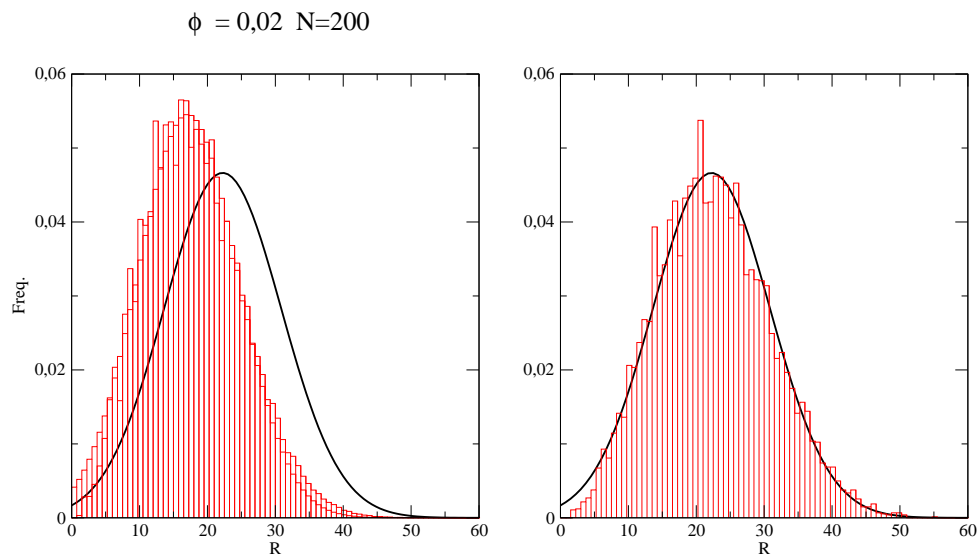
O nosso primeiro desafio foi então determinar um critério para garantir que o sistema estava equilibrado. A primeira tentativa foi observar a variância da distribuição do vetor ponta-a-ponta  $R$  durante o tempo de simulação. A distribuição de  $R$ , antes e após  $10^6$  passos de MC, quando o sistema já está equilibrado, é mostrada na Fig. 4.2, para o caso de densidade  $\phi = 0,02$ , que foi a menor densidade considerada.

Pode-se observar que a distribuição se torna mais simétrica em torno da média com a

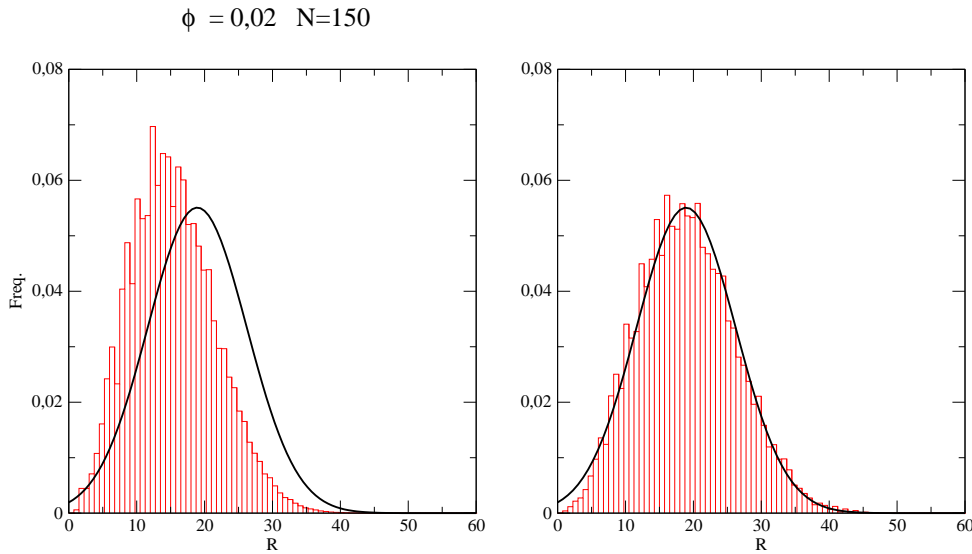


**Figura 4.2:** Distribuição de  $R$  (distância ponta-a-ponta) num sistema de muitas cadeias com  $\phi = 0,02$  e  $N = 300$  na condição inicial (à esquerda) e após  $10^6$  passos de simulação (à direita). A curva cheia representa o ajuste da distribuição de  $R$  após  $10^6$  passos de simulação (à direita) e é mostrada junto à condição inicial para facilitar a comparação. Pode-se observar que a distribuição se torna mais simétrica em torno da média.

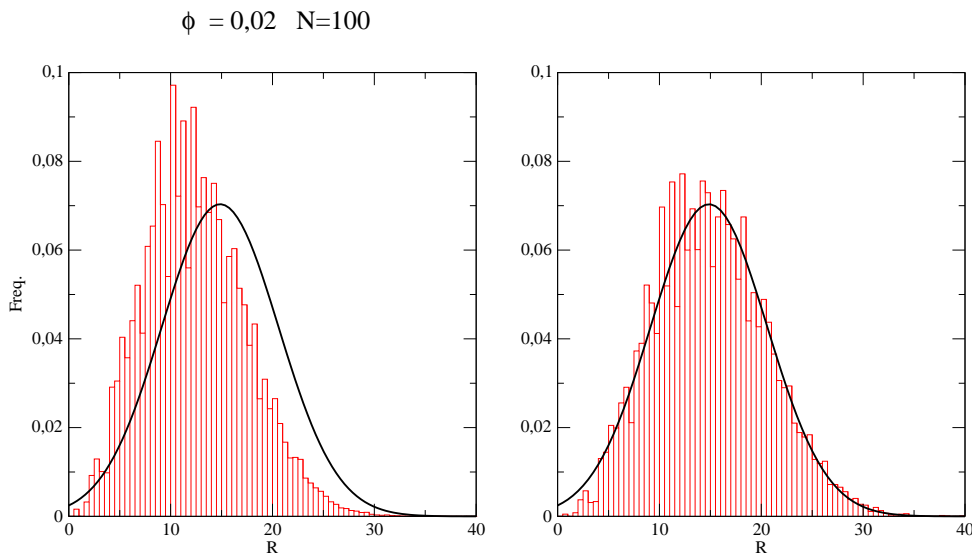
equilibração do sistema, o que pode ser interpretado como uma maior homogeneidade do sistema. O mesmo comportamento é observado para outros valores de  $N$ , como mostrado nas Figs. 4.3, 4.4, 4.5 e 4.6, onde a curva cheia, em todos os casos, representa o ajuste da distribuição de  $R$  após  $10^6$  passos de simulação.



**Figura 4.3:** Distribuição de  $R$  (distância ponta-a-ponta) num sistema de muitas cadeias com  $\phi = 0,02$  e  $N = 200$  na condição inicial (à esquerda) e após  $10^6$  passos de simulação (à direita). A curva cheia representa o ajuste da distribuição de  $R$  após  $10^6$  passos de simulação (à direita) e é mostrada junto à condição inicial para facilitar a comparação.

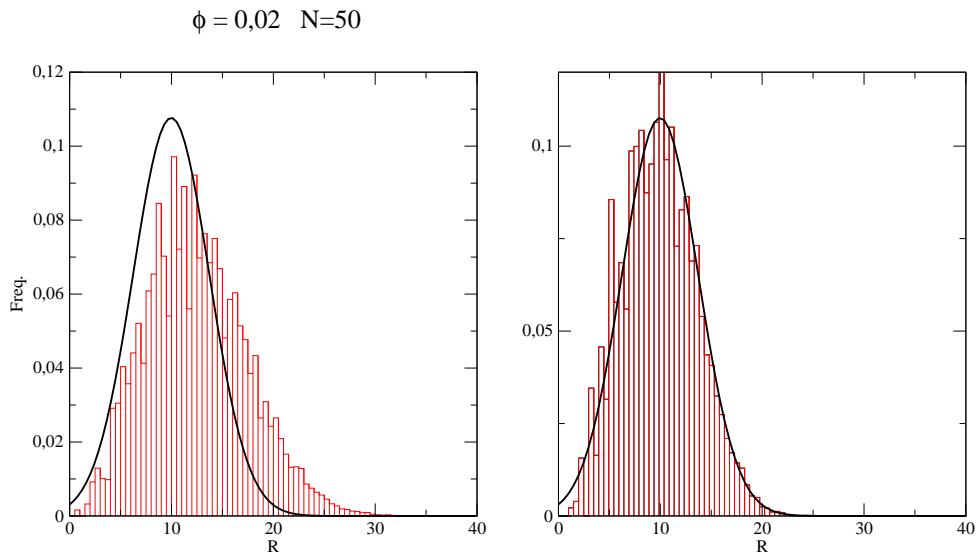


**Figura 4.4:** Distribuição de  $R$  (distância ponta-a-ponta) num sistema de muitas cadeias com  $\phi = 0,02$  e  $N = 150$  na condição inicial (à esquerda) e após  $10^6$  passos de simulação (à direita). A curva cheia representa o ajuste da distribuição de  $R$  após  $10^6$  passos de simulação (à direita) e é mostrada junto à condição inicial para facilitar a comparação.

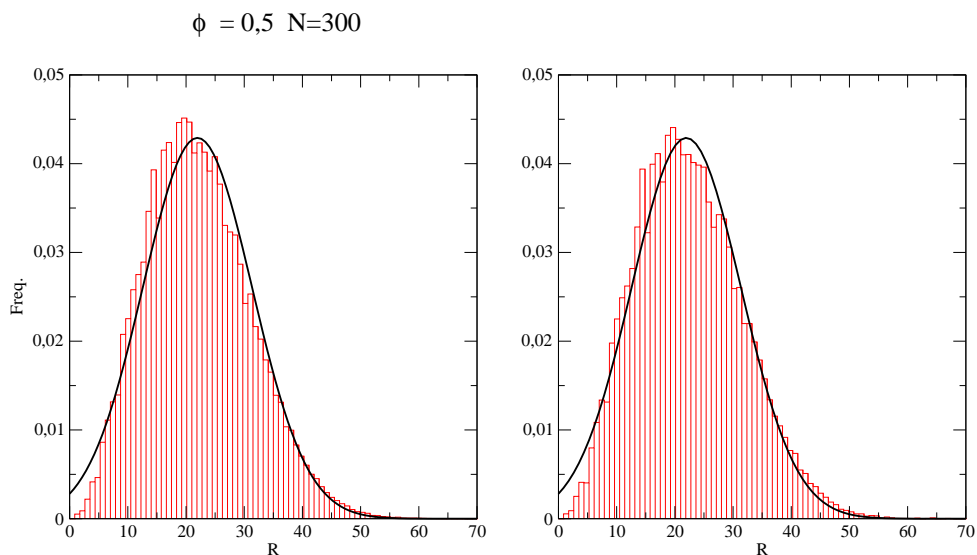


**Figura 4.5:** Distribuição de  $R$  (distância ponta-a-ponta) num sistema de muitas cadeias com  $\phi = 0,02$  e  $N = 100$  na condição inicial (à esquerda) e após  $10^6$  passos de simulação (à direita). A curva cheia representa o ajuste da distribuição de  $R$  após  $10^6$  passos de simulação (à direita) e é mostrada junto à condição inicial para facilitar a comparação.

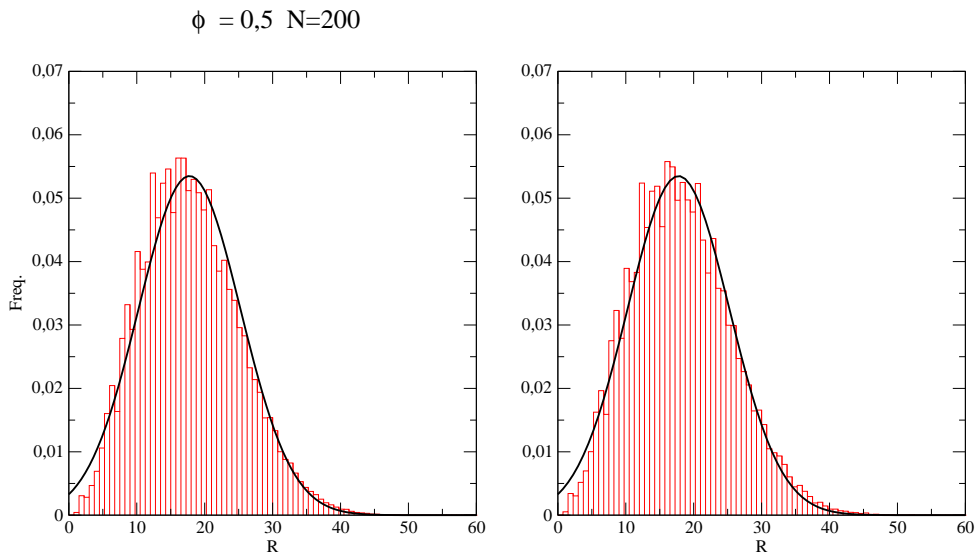
Entretanto, este critério não se mostrou útil para o caso de sistemas com altas densidades, uma vez que a distribuição de  $R$ , antes e após a equilibração do sistema não se altera de forma significativa, como pode ser observado comparando as distribuições com o ajuste gaussiano (curva cheia). A Figura 4.7 mostra, para o caso de densidade  $\phi = 0,5$ , que foi a maior densidade considerada, a distribuição de  $R$  antes e após  $10^6$  passos de MC. O mesmo comportamento é observado para outros valores de  $N$ , como mostrado nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11.



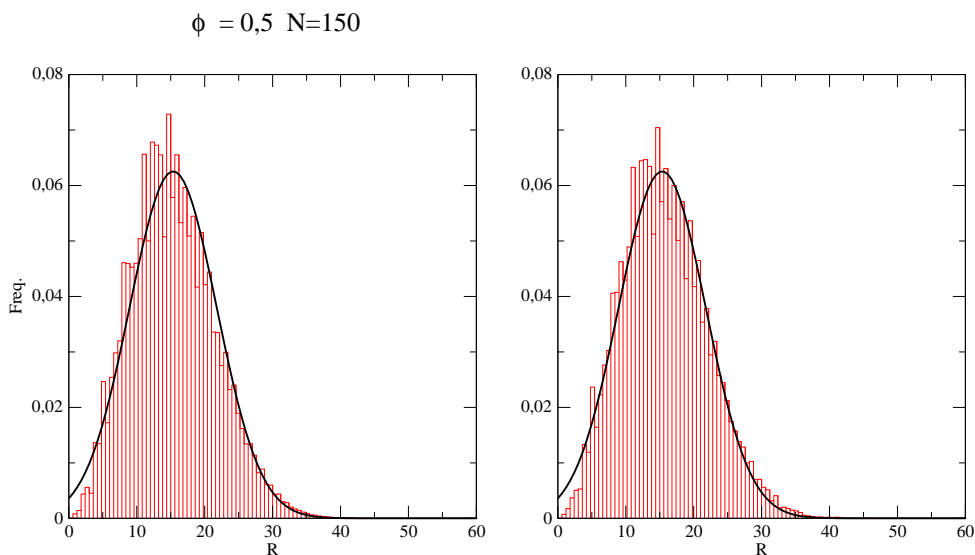
**Figura 4.6:** Distribuição de  $R$  (distância ponta-a-ponta) num sistema de muitas cadeias com  $\phi = 0,02$  e  $N = 50$  na condição inicial (à esquerda) e após  $10^6$  passos de simulação (à direita). A curva cheia representa o ajuste da distribuição de  $R$  após  $10^6$  passos de simulação (à direita) e é mostrada junto a condição inicial para facilitar a comparação.



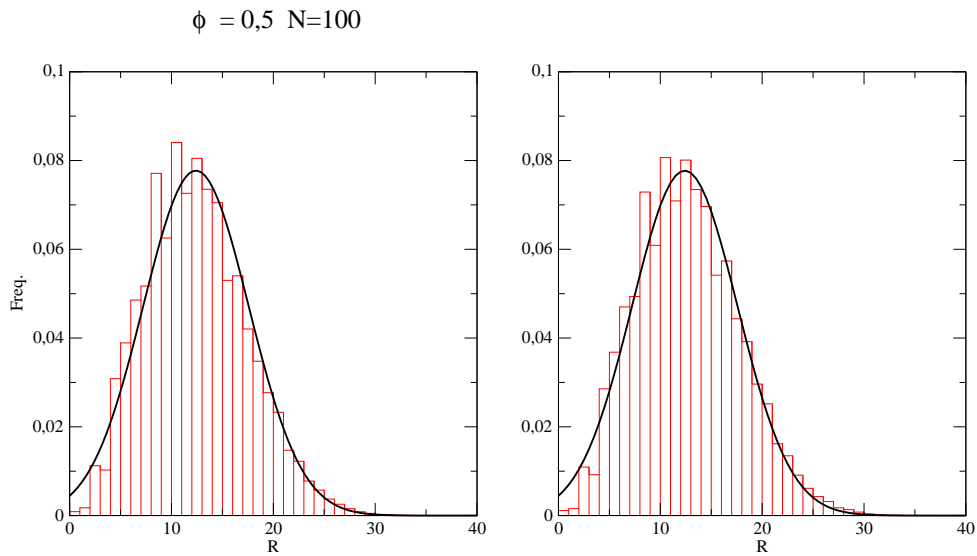
**Figura 4.7:** Distribuição de  $R$  (distância ponta-a-ponta) num sistema de muitas cadeias com  $\phi = 0,5$  e  $N = 300$  na condição inicial (à direita) e após  $10^6$  passos de simulação (à esquerda). A distribuição é praticamente igual nas duas situações, o que inviabiliza a sua utilidade como critério de caracterização de relaxação do sistema. A curva cheia representa o ajuste da distribuição de  $R$  após  $10^6$  passos de simulação (à direita) e é mostrada junto a condição inicial para facilitar a comparação.



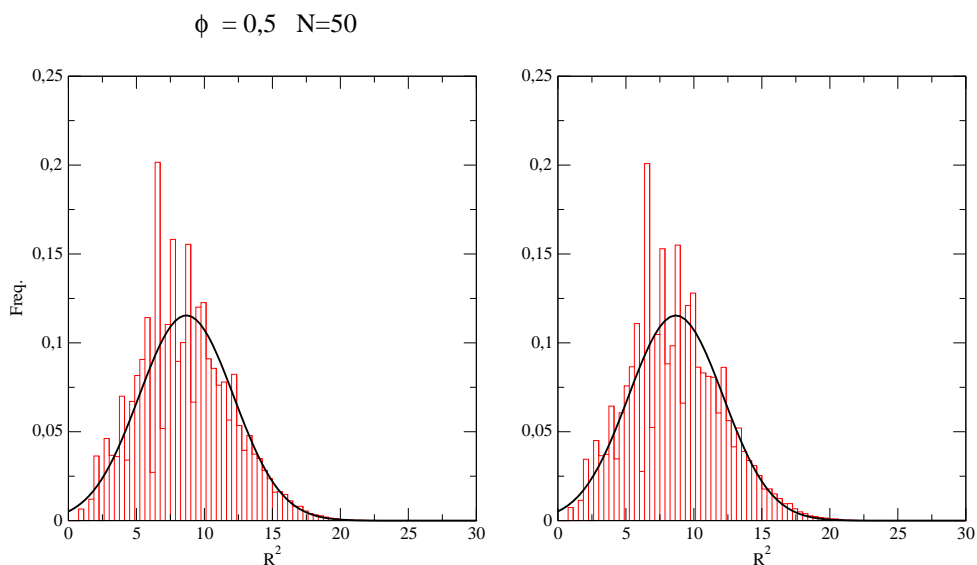
**Figura 4.8:** Distribuição de  $R$  (distância ponta-a-ponta) num sistema de muitas cadeias com  $\phi = 0,5$  e  $N = 200$  na condição inicial (à esquerda) e após  $10^6$  passos de simulação (à direita). A curva cheia representa o ajuste da distribuição de  $R$  após  $10^6$  passos de simulação (à direita) e é mostrada junto a condição inicial para facilitar a comparação.



**Figura 4.9:** Distribuição de  $R$  (distância ponta-a-ponta) num sistema de muitas cadeias com  $\phi = 0,5$  e  $N = 150$  na condição inicial (à esquerda) e após  $10^6$  passos de simulação (à direita). A curva cheia representa o ajuste da distribuição de  $R$  após  $10^6$  passos de simulação (à direita) e é mostrada junto a condição inicial para facilitar a comparação.

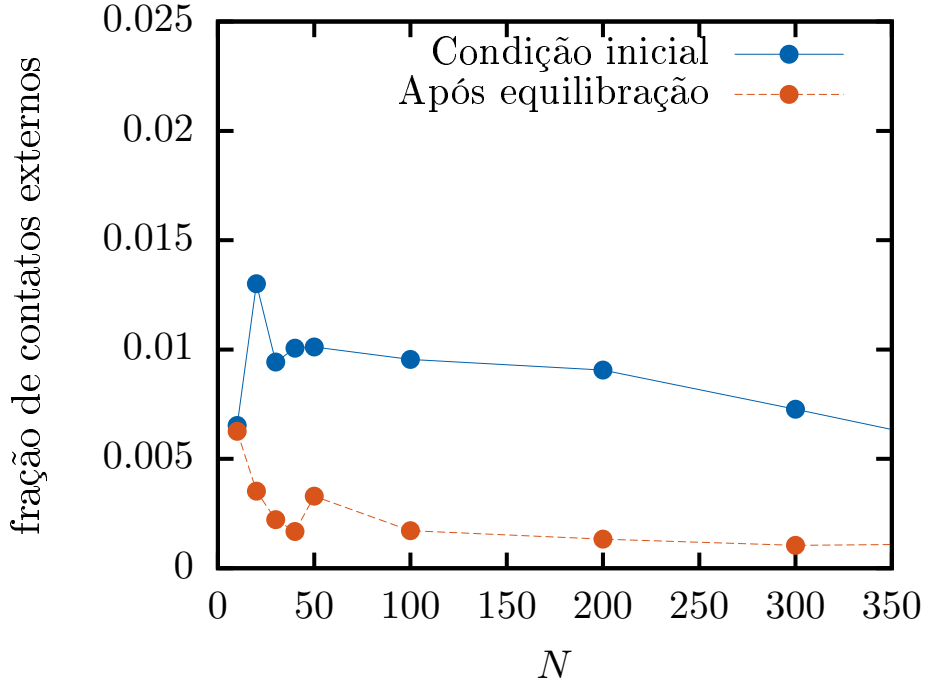


**Figura 4.10:** Distribuição de  $R$  (distância ponta-a-ponta) num sistema de muitas cadeias com  $\phi = 0,5$  e  $N = 100$  na condição inicial (à esquerda) e após  $10^6$  passos de simulação (à direita). A curva cheia representa o ajuste da distribuição de  $R$  após  $10^6$  passos de simulação (à direita) e é mostrada junto a condição inicial para facilitar a comparação.



**Figura 4.11:** Distribuição de  $R$  (distância ponta-a-ponta) num sistema de muitas cadeias com  $\phi = 0,5$  e  $N = 50$  na condição inicial (à esquerda) e após  $10^6$  passos de simulação (à direita). A curva cheia representa o ajuste da distribuição de  $R$  após  $10^6$  passos de simulação (à direita) e é mostrada junto a condição inicial para facilitar a comparação.

Uma forma de verificar que há uma mudança dramática na configuração do sistema com a dinâmica de MC é a medida de contatos inter-cadeias. Numa rede cúbica simples, cada sítio interno tem 4 primeiros vizinhos (excluindo-se os dois sítios internos). Estes sítios podem pertencer à mesma cadeia, a outra cadeia ou estarem vacantes. Nas Figuras (4.12) e (4.13) nós mostramos como a fração (média) de contatos externos varia da condição inicial para a condição de equilíbrio do sistema. Note que a Figura (4.13) sugere

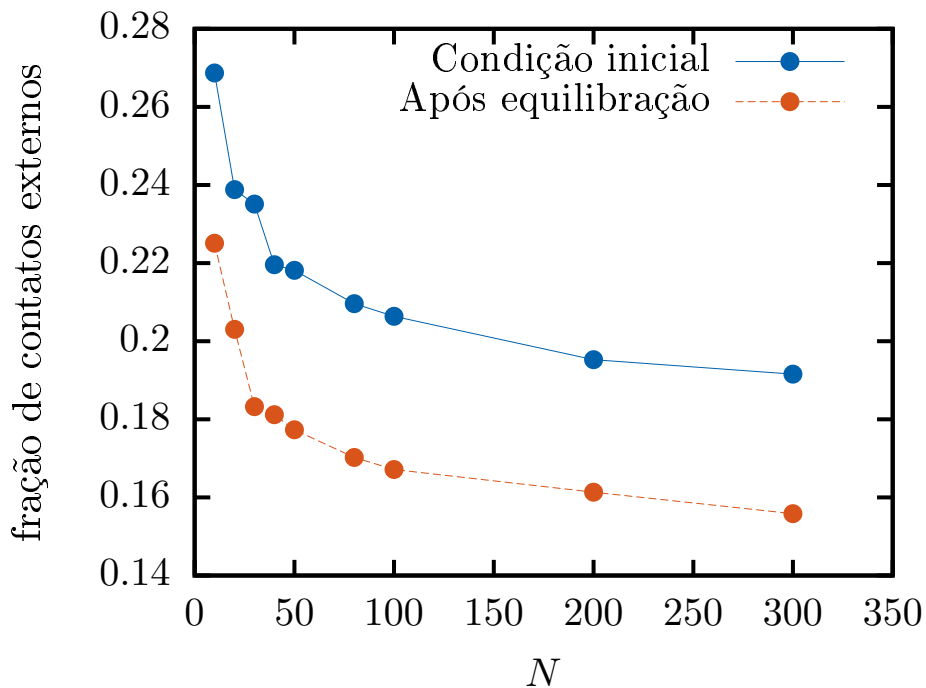


**Figura 4.12:** Fração de contatos entre monômeros de uma cadeia com monômeros de outras cadeias (contatos inter-cadeia) em função do tamanho  $N$  da cadeia para  $\phi = 0,02$ .

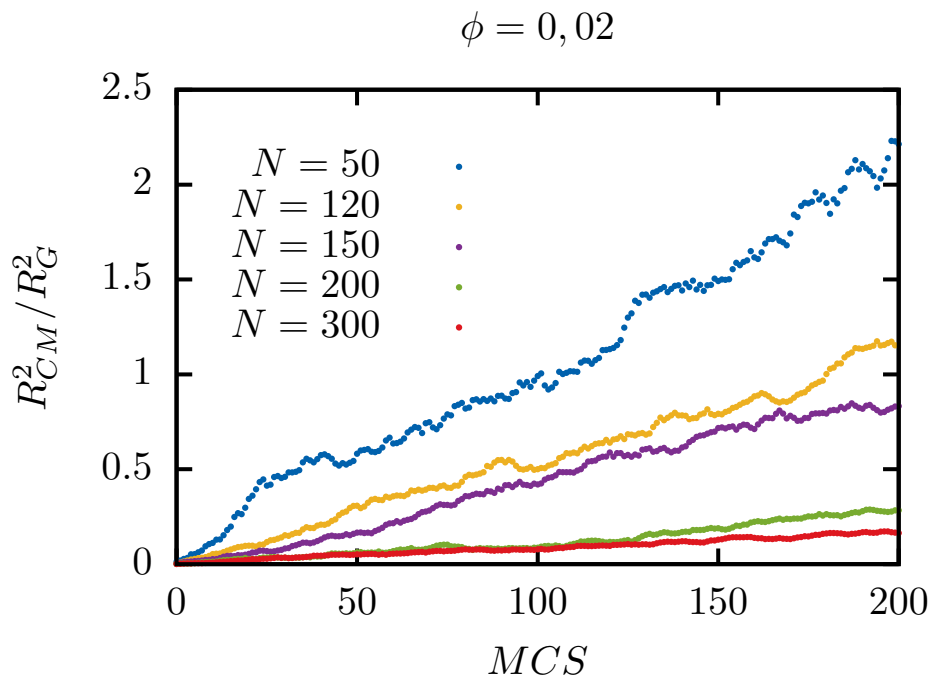
que, mesmo que não haja mudança aparente no aspecto da distribuição de  $R$  para o caso de densidade alta ( $\phi = 0,5$ ), as configurações das cadeias são alteradas consideravelmente durante a dinâmica de MC.

De acordo com a discussão da seção 3.2, o tempo de relaxação está relacionado com a constante de difusão do centro de massa (CM) das cadeias. Deste modo, avaliamos o número de passos de simulação (MCS) necessários para que o deslocamento quadrático médio do CM das cadeias do sistema seja uma distância  $\langle R_G^2 \rangle$ . Estes resultados são mostrados nas Figuras 4.14 para o caso de baixas densidades ( $\phi = 0,02$ ) e na 4.15 para o caso de altas densidades ( $\phi = 0,5$ ).

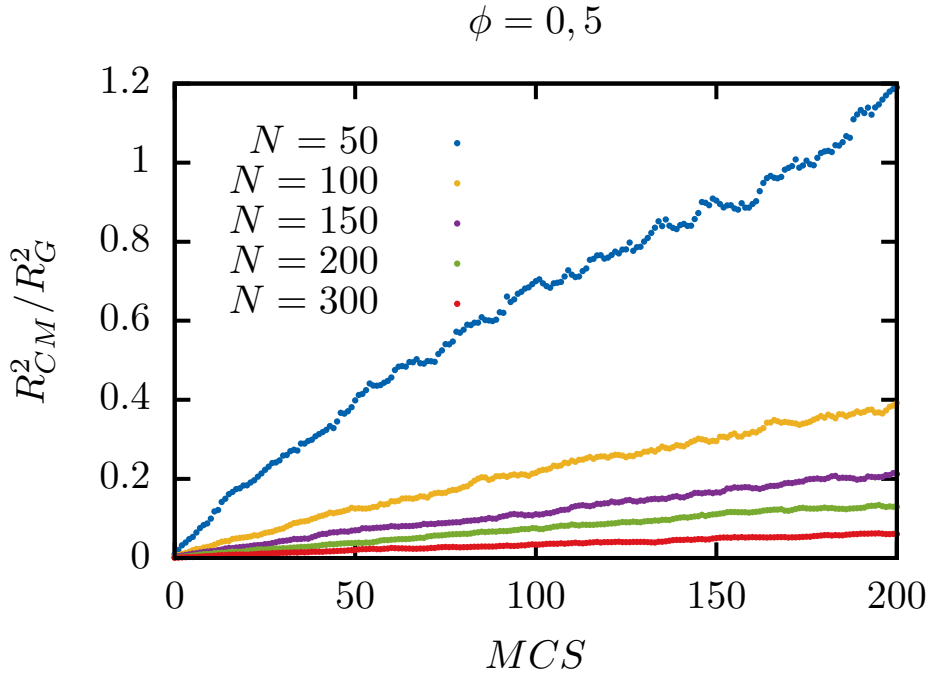
A partir destes resultados é possível estimar a lei de potência entre  $\tau_N$  e  $N$ . A constante de difusão escala com o tamanho da cadeia com  $D \sim N^{-b}$ . Das equações (3.13) e (3.14) devemos ter  $\tau_N \sim N^{b+2\nu}$ . Os resultados obtidos para baixa densidade



**Figura 4.13:** Fração de contatos entre monômeros de uma cadeia com monômeros de outras cadeias (contatos inter-cadeia) em função do tamanho  $N$  da cadeia para  $\phi = 0,5$ .



**Figura 4.14:** Deslocamento quadrático médio do centro de massa de uma cadeia num sistema de muitas cadeias ( $\phi = 0,02$ ) como função do passo de simulação ( $MCS$ ). O deslocamento quadrático é dado em termos do valor de  $R_G^2$  das cadeias.



**Figura 4.15:** Deslocamento quadrático médio do centro de massa de uma cadeia num sistema de muitas cadeias ( $\phi = 0,5$ ) como função do passo de simulação ( $MCS$ ). O deslocamento quadrático é dado em termos do valor de  $R_G^2$  das cadeias.

( $\phi = 0,02$ ) são mostrados na tabela 4.1 e para alta densidade ( $\phi = 0,5$ ) são mostrados na tabela 4.2.

N	D	$-b$	$b + 2\nu$	$\tau_N$
50	0.0106	-1.150	2.342	9526.84
100	0.0031	-0.985	2.167	21615.55
150	0.00440	-0.906	2.088	34906.50
200	0.0012	-0.856	2.038	49043.78
300	0.0008	-1.334	1.978	79199.75

**Tabela 4.1:** Estimativa do tempo de relaxação  $\tau_N$  do sistema de muitas cadeias de baixa densidade ( $\phi = 0,02$ ).

Com os valores  $\tau_N$  conhecidos, simulamos cada sistema por  $10^6$  passos de simulação ( $MCS$ ) a partir da configuração inicial. Note que este número de passos está muito acima do tempo de relaxação.

Uma vez que garantimos que o sistema está em equilíbrio, é possível fazer amostragens das grandezas de interesse. A partir daí tomamos amostras a cada  $10^5$  passos de simulação ( $> \tau_N$ ) para garantir que as configurações do sistema estavam

---

N	D	$-b$	$b + 2\nu$	$\tau_N$
50	0.0049	-1.358	2.412	12522.07
100	0.0015	-1.153	2.207	25999.31
150	0.0008	-1.060	2.114	39862.28
200	0.0003	-1.003	2.057	53981.82
300	0.0001	-1.562	1.985	82765.20

**Tabela 4.2:** Estimativa do tempo de relaxação  $\tau_N$  do sistema de muitas cadeias de alta densidade ( $\phi = 0,5$ ).

suficientemente decorrelacionadas. Os resultados serão apresentados na próxima seção.

## 4.2 Influência da interação inter-cadeias na distribuição de segmentos conjugados

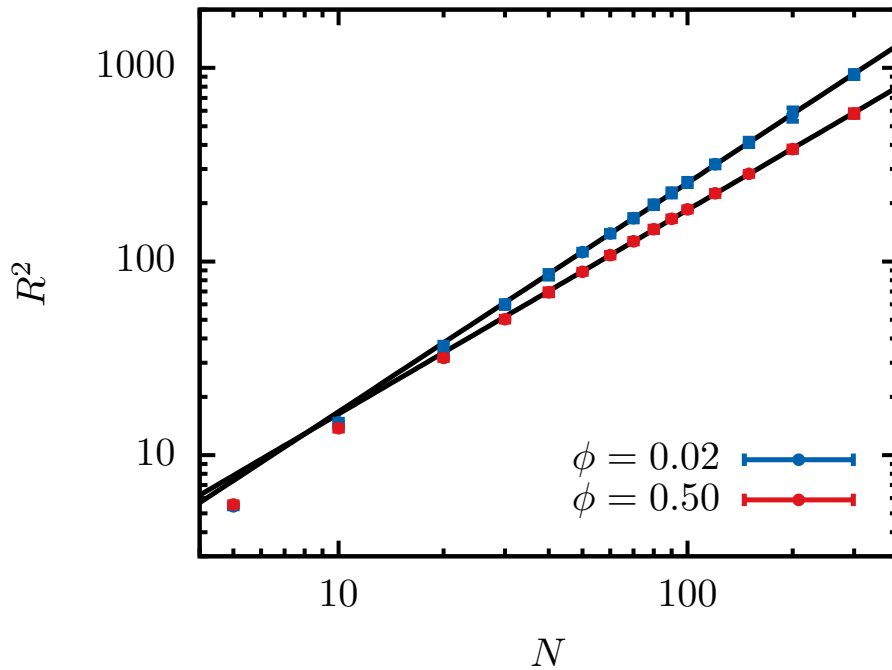
Num sistema de baixa densidade a repulsão monômero-monômero intra-cadeia prevalece e a cadeia assume configurações mais expandidas. Quando a densidade do sistema aumenta, a repulsão monômero-monômero inter-cadeia começa a se tornar mais relevante. Acima de uma densidade crítica a interação inter-cadeia passa a ser comparável com a interação intra-cadeia. A lei de potência dada na Eq. (2.1) não se altera, mas o expoente  $\nu$  assume valores diferentes de acordo com a densidade do sistema.

A Figura 4.16 mostra, para duas densidades extremas, o quadrado da distância ponta-a-ponta como função do tamanho da cadeia  $N$ . O ajuste da lei de potência,  $R^2 \propto N^{2\nu}$ , resulta em  $\nu = 0,527 \pm 0,002$  para  $\phi = 0,5$ , e  $\nu = 0,591 \pm 0,002$  para  $\phi = 0,02$ . Densidades intermediárias têm expoentes entre estes dois valores (Tabela 4.3). Nossos resultados devem ser comparados com o expoente RW  $\nu_{\text{SAW}} = 0,5$ , que deveria ser obtido no limite de  $\phi \rightarrow 1$ , e o expoente SAW (Clisby, 2010)  $\nu_{\text{SAW}} = 0,587597(7)$ , que deveria ser obtido no limite de  $\phi \rightarrow 0$ .

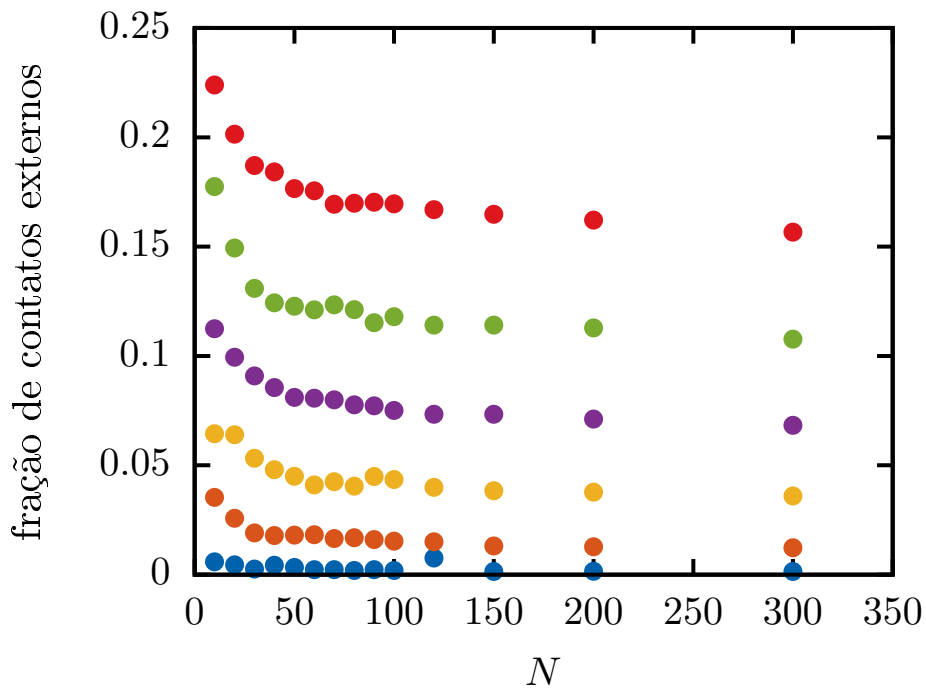
$\phi$	$2\nu$
0,02	1,180
0,10	1,124
0,20	1,050
0,30	1,067
0,50	1,053

**Tabela 4.3:** Variação do expoente  $2\nu$  com a fração de ocupação  $\phi$ .

A relação entre os expoentes e a interação inter-cadeia fica mais evidente na Figura 4.17, onde nós mostramos como a fração (média) de contatos externos varia com a densidade  $\phi$  e com o tamanho da cadeia  $N$ . Para  $N$ 's maiores que aproximadamente 50 a fração tende a um valor limite que depende apenas de  $\phi$ . Isto está de acordo com o desvio do comportamento assintótico dado pela lei de potência vista na Figura 4.16 para cadeias pequenas. A uma dada concentração a distância ponta-a-ponta de cadeias pequenas não escala com  $N$  da mesma forma que as cadeias longas porque elas possuem uma fração de contatos externos diferente. A maior densidade considerada aqui não foi capaz de produzir o expoente ideal (RW),  $\nu = 1/2$ . A Figura 4.17 indica que, para se aproximar deste expoente, precisamos de densidades altas o suficiente para produzir uma fração de contatos externos maior que aproximadamente 0,2.

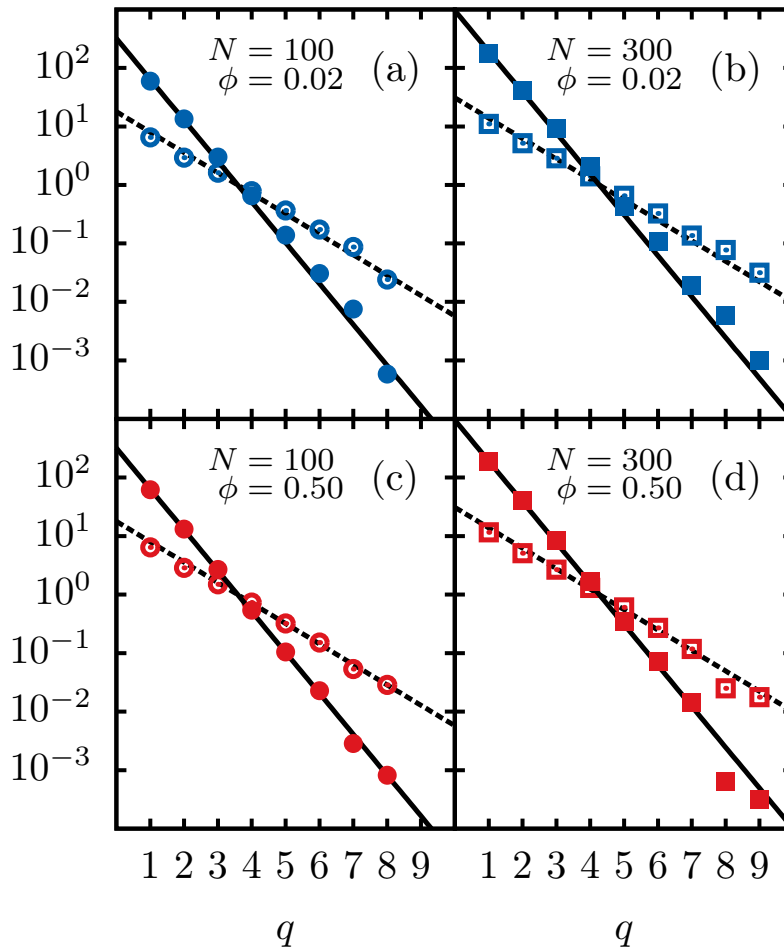


**Figura 4.16:** Quadrado da distância ponta-a-ponta como função do tamanho da cadeia para duas densidades extremas. O ajuste da lei de potência (linha cheia) resulta em  $R \propto N^{0,591 \pm 0,002}$  no caso de densidade baixa (azul) e  $R \propto N^{0,527 \pm 0,002}$  no caso de densidade alta (vermelho).



**Figura 4.17:** Fração de contatos externos por sítio em função do tamanho da cadeia  $N$  para densidades (de cima para baixo):  $\phi = 0,5$  (vermelho), 0,4 (verde), 0,3 (roxo), 0,2 (amarelo), 0,1 (laranjado) and 0,02 (azul).

Finalmente, na Figura 4.18 nós mostramos a distribuição de tamanhos de segmentos e a correspondente incerteza para um sistema de baixa densidade ( $\phi = 0,02$ ),  $N = 100$  em (a) and  $N = 300$  em (b), e para um sistema de alta densidade ( $\phi = 0,5$ ),  $N = 100$  em (c) e  $N = 300$  em (d). As linhas cheias correspondem a fórmula (2.23) e as linhas tracejadas a fórmula (2.32). Em todos os casos  $p = 4/5$ . Nós observamos da

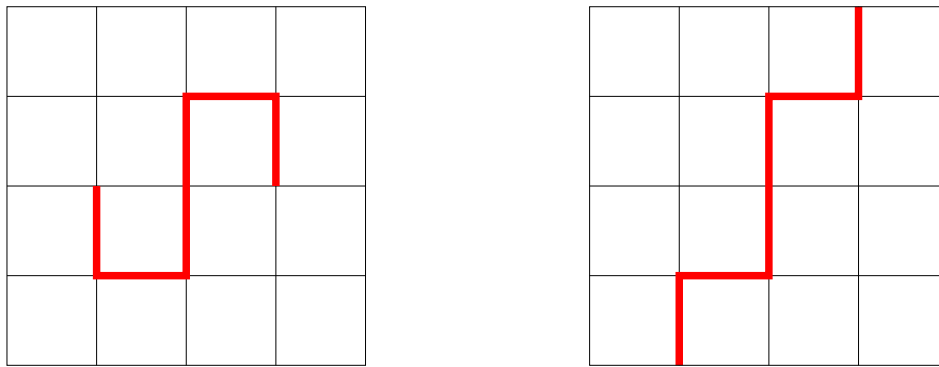


**Figura 4.18:** Distribuição de tamanhos de segmentos (símbolo cheios) e a correspondente incerteza (símbolos abertos), para baixa (azul) e alta (vermelho) densidades. Dois tamanhos de cadeias foram considerados. As linhas cheias correspondem à fórmula (2.23) e as linhas tracejadas à fórmula (2.32), ambas com  $p = 4/5$  e  $N$  apropriado.

Figura 4.18 que: (i) a distribuição de tamanhos de segmentos é exponencial tanto para baixa quanto para altas densidades, e para ambas, cadeias longas e cadeias pequenas; (ii) a distribuição, e sua incerteza, são iguais a distribuição de tamanhos de segmentos SAW (que tem  $p = 4/5$ ), ver Figura 1(b) (desconsiderando a densidade). A densidade afeta a escala da distância ponta-a-ponta com  $N$ , ver Figura 4.16, mas não afeta a distribuição de tamanhos de segmentos. Esta é a resposta para a segunda questão proposta na introdução.

### 4.3 Correlação Orientacional: $R^2$ versus $n_{q,N}$

Da Figura 4.18, notamos que as cadeias em (a) ( $\phi = 0,02$ ,  $N = 100$ ) são certamente mais expandidas (tem maior distância ponta-a-ponta) que as cadeias em (c) ( $\phi = 0,50$ ,  $N = 100$ ). Entretanto, suas distribuições de tamanhos de segmentos são idênticas, elas possuem a mesma rigidez “efetiva” ( $1 - p = 0,2$ ). Isto implica que a expansão não é resultado da distribuição dos tamanhos de segmento, mas da orientação relativa dos segmentos. A Figura 4.19 ilustra este ponto.



**Figura 4.19:** Ilustração de duas cadeias com a mesma distribuição de segmentos, mas com distâncias ponta-a-ponta bastante diferentes.

Podemos calcular a correlação orientacional entre os segmentos pela expressão

$$C(n) = \langle \mathbf{u}_{l+n} \cdot \mathbf{u}_l \rangle \quad (4.2)$$

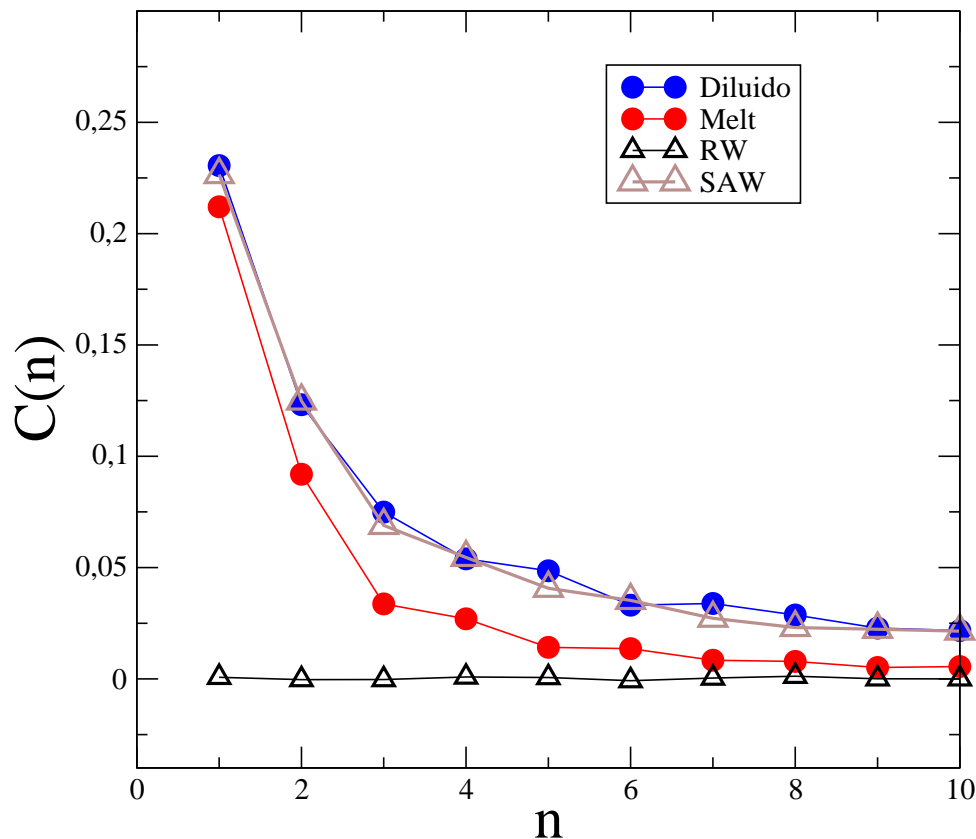
onde  $\mathbf{u}_l$  é o versor unitário na direção do  $l$ -ésimo segmento da cadeia. onde  $t$  indica a posição do segmento ao longo da cadeia,  $\tau$  a distância relativa entre segmentos vizinhos e  $\mathbf{r}(t)$  é o vetor de ligação. Os braquetes  $\langle \rangle$  indicam uma média feita ao longo da cadeia para toda a amostra.

Para o caso de uma cadeia ideal (RW), por definição, os segmentos são completamente descorrelacionados, como mostra a Fig. 4.20. A incerteza de  $C(\tau)$  pode ser calculada como,

$$\Delta_{C(n)} = \sqrt{\langle (\mathbf{u}_l \cdot \mathbf{u}_{l+n})^2 \rangle - \langle \mathbf{u}_l \cdot \mathbf{u}_{l+n} \rangle^2}. \quad (4.3)$$

Para o caso RW,  $C(n) = 0$ , e  $\Delta_{C(n)} = \sqrt{1/3}$ , uma vez que para uma rede cúbica os valores possíveis para o produto interno  $\mathbf{u}_l \cdot \mathbf{u}_{l+n}$  só podem ser 0, 1 e  $-1$ , e como o número de coordenação da rede é  $z = 6$ , este produto será 1 ou  $-1$  um terço das vezes. Este resultado também é confirmado na Fig. 4.21.

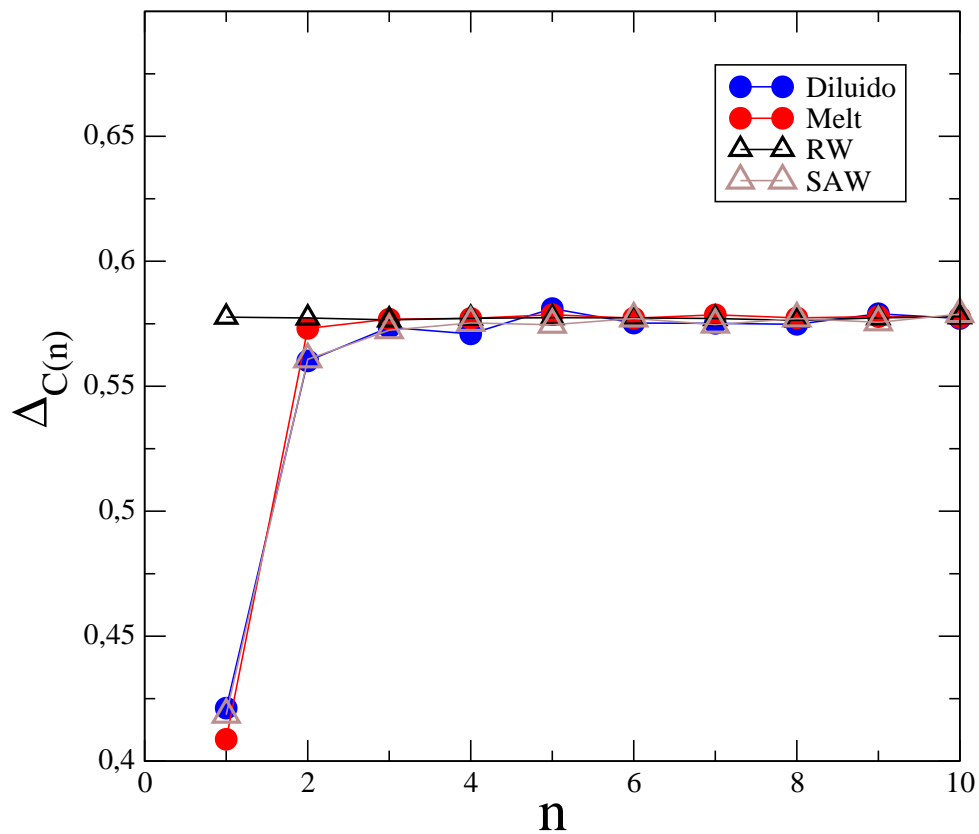
A Figura 4.20 mostra como a correlação orientacional cai com a distância relativa,  $\tau$ , entre os segmentos. São comparadas as correlações para os casos RW, SAW, filme diluído ( $\phi = 0,02$ ) e filme denso (*melt*) ( $\phi = 0,5$ ). Para todos os casos a correlação



**Figura 4.20:** Correlação orientacional entre os segmentos de uma cadeia em função da distância relativa entre os segmentos. São mostrados os casos RW, SAW, e os casos diluído e *melt*.

cai com a distância, entretanto pode-se notar que no caso do *melt* a correlação cai mais rápido e atinge valores mais próximos ao do caso RW, que é totalmente descorrelacionado. O caso diluído cai mais lentamente e é basicamente igual ao caso de uma cadeia SAW isolada. A extensão da correlação pode ser observada na incerteza da função correlação,  $\sigma_{C(\tau)}$  (ver Fig. 4.21), onde notamos que no caso *melt* a correlação tem “memória” de um passo, visto que que no segundo passo já coincide com o caso RW. Enquanto no caso Diluído e SAW a “memória” se estende a pelo menos dois passos antes de ficar completamente descorrelacionada.

Os resultados mostrados nas Figuras 4.20 e 4.21 confirmam o fato de que a correlação orientacional é maior nos caso diluído do que no *melt*, justificando as conformações mais expandidas das cadeias para primeiro caso.



**Figura 4.21:** Ilustração de duas cadeias com a mesma distribuição de segmentos, mas com distâncias ponta-a-ponta bastante diferentes.

## 4.4 Modelo para o espectro de absorção

Os estados eletrônicos de um polímero conjugado são razoavelmente bem descritos pela aproximação de se considerar cada segmento conjugado no polímero como um oligômero individual (Lin, 1968). Nesta aproximação a fotofísica do filme se torna uma função direta da fotofísica de cada segmento individual e da distribuição de tamanhos de segmentos. Esta aproximação tem sido usada com sucesso para descrever o espectro de absorção óptica de polímeros conjugados, ver referências (Chang *et al.*, 2000a; da Silva *et al.*, 2013, 2015; Yaliraki & Silbey, 1996; Yu *et al.*, 1994). Dentro desta aproximação, a absorbância por cadeia de polímero conjugado no filme é

$$\alpha(\omega) = \sum_q n_{q,N} \alpha_q(\omega), \quad (4.4)$$

onde  $n_{q,N}$  é o número médio de segmentos de tamanho  $q$  por cadeia, e  $\alpha_q(\omega)$  é o espectro de absorção de um único segmento conjugado de tamanho  $q$ .

Como mencionado anteriormente, a distribuição de tamanhos de segmen-

tos,  $n_{q,N}$ , depende da ocorrência aleatória de fatores que quebram a conjugação. Duas formas de distribuição são comumente usadas: Gaussiana e Exponencial.

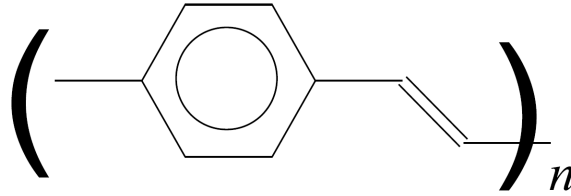
A história por trás da distribuição Gaussiana começa com a tentativa de usar o espectro de absorção de filmes de polímeros conjugados e soluções para estimar o comprimento de conjugação efetivo (Patel *et al.*, 1979; Wenz *et al.*, 1984), que é definido como comprimento de conjugação cujo gap óptico corresponde à energia na máxima de absorbância. Trabalhos posteriores tentaram ajustar o espectro completo de absorção assumindo que a distribuição de comprimentos de conjugação era uma distribuição Gaussiana centrada no comprimento de conjugação efetivo, (Chang *et al.*, 2000a)

$$n_{q,N}^G = A \exp \left[ - \left( \frac{q - q_c}{\Delta q} \right)^2 \right]. \quad (4.5)$$

A despeito do sucesso no ajuste de curvas do espectro de absorção, a Eq. (4.5) nunca teve ratificação de estudos de propriedades conformacionais de cadeias conjugadas em solução ou em filmes.

A distribuição exponencial emerge da observação de que produz um melhor ajuste para o espectro de absorção de polímeros conjugados em solução (Kohler & Samuel, 1995). Entretanto, diferente da distribuição Gaussiana, estudos teóricos sobre desordem conformacional de polímeros conjugados *ideais* confirmam essa distribuição, considerando que torções diedrais como principal causa das quebras de conjugação.

Neste trabalho nos ajustamos a curva do espectro de absorção de filmes de PPV (p-fenileno vinileno) (ver Fig. 4.22) depositados via *spin coating* (SC) e por técnicas de Langmuir-Blodgett (LB) com a Eq. (4.4), usando ambas as distribuições de tamanhos de segmentos Gaussiana e Exponencial. A expressão usada para o espectro de absorção de segmentos conjugados de tamanho  $q$ ,  $\alpha_q(\omega)$ , depende do gap de energia, da dispersão do gap de energia, do momento de dipolo de transição e do acoplamento elétron-fônon do segmento conjugado. Cálculos usando técnicas de DFT (Teoria do Funcional de Densidade) e medidas independentes do espectro de absorção dos oligômeros determinam a dependência dessas quantidades com  $q$ .



**Figura 4.22:** Estrutura química do oligômero de PPV.

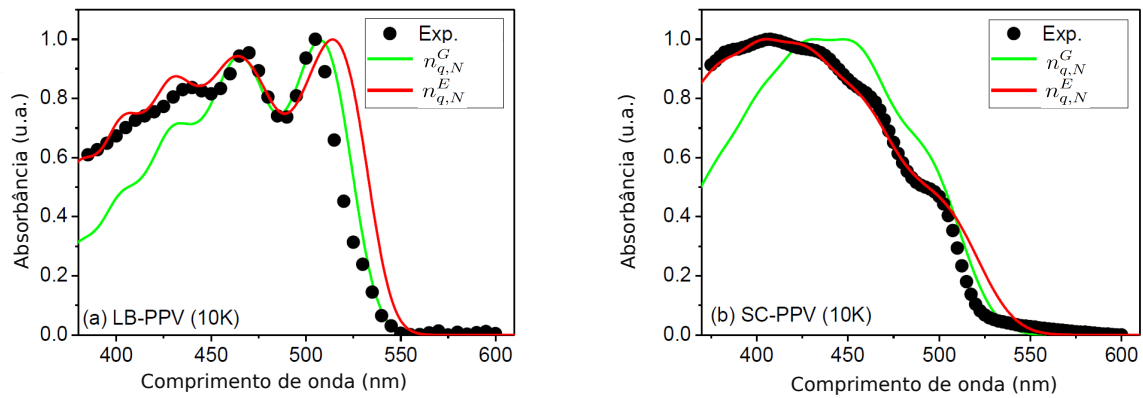
#### 4.4.1 Modelo para absorvância de um oligômero de PPV

A expressão para o coeficiente de absorção óptica de um fóton para um oligômero de PPV de tamanho  $q$  é (Lin, 1968):

$$\alpha_q(\omega) = \frac{2\pi\omega}{2\hbar ac} |\boldsymbol{\mu}^2| \int_{-\infty}^{\infty} \exp \left[ it(\omega_q - \omega) - \frac{d_q t^2}{2} \right] \sum_{\nu} \exp \{ -S_{q,\nu} [(1 + 2N_{\nu}) - (1 + N_{\nu}) \exp(i\varpi_{\nu}t) - N_{\nu} \exp(-i\varpi_{\nu}t)] \} dt. \quad (4.6)$$

Esta expressão não leva em conta o desvio na posição de equilíbrio da coordenada de reação e mudança na frequência vibracional dos dois estados eletrônicos envolvidos na transição.  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $c$  é a velocidade da luz,  $a$  é uma função do índice de refração do filme,  $\boldsymbol{\mu} = \langle f | e\boldsymbol{\mu} | i \rangle$  é o momento de dipolo de transição,  $\hbar\omega_q$  é o gap de energia,  $d_q$  é o fator de largura de linha,  $S_{q,\nu}$  é o parâmetro de Huang-Rhys para o acoplamento elétron-fônon,  $N_{\nu} = [\exp(\varpi_{\nu}t/kT) - 1]^{-1}$  é a ocupação de equilíbrio do  $\nu$ -ésimo estado vibracional de frequência  $\varpi_{\nu}$ ,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  a temperatura.

A Figura 4.23 mostra os dados experimentais da absorção de filmes de LB-PPV (Fig. 4.23(a)) e SC-PPV (Fig. 4.23(b)) a 10K. O ajuste usando as equações (4.5) e (2.23) também são mostrados. O ajuste com a distribuição Gaussiana subestima a absorvância para pequenos comprimentos de onda em ambos os casos. Isto significa que esta distribuição prediz menos segmentos conjugados pequenos do que realmente estão presentes em ambos os filmes de LB-PPV e SC-PPV. A distribuição exponencial produz uma melhor concordância com os dados experimentais sobre todo o espectro de frequências para ambos os filmes. O parâmetro de rigidez  $p$  é maior no filme de LB-PPV ( $p = 0,485$ ) do que no filme de SC-PPV ( $p = 0,325$ ). Isto está em acordo com a natureza mais esticada das cadeias no filme de LB-PPV.



**Figura 4.23:** Espectro de absorção para filmes de (a) LB-PPV e (b) SC-PPV a 10K. As linhas cheias são os ajustes usando a distribuição Gaussiana de segmentos eq. (4.5), e a distribuição exponencial de segmentos eq. (2.23).

Na próxima seção nós resumizamos as conclusões obtidas neste trabalho e apresentamos as perspectivas futuras.

---

---

## CAPÍTULO 5

---

# Conclusão

A distribuição de comprimentos de conjugação num sistema de polímeros conjugados é central para as propriedades fotofísicas e propriedades de transporte de tal sistema. Nós derivamos analiticamente a forma da distribuição para uma cadeia ideal seguindo os mesmos passos das referências Kohler & Woehl (1995); Yaliraki & Silbey (1996), Eq. (2.23), mas fomos além e também obtivemos sua incerteza, Eq. (2.32).

Nossa primeira conclusão foi que uma cadeia SAW tem a distribuição e a incerteza na mesma forma da distribuição de uma cadeia ideal, mas com uma “rigidez” ( $1-p$ ) maior. Este resultado justifica o uso de uma distribuição exponencial de comprimentos de conjugação para ajustar o espectro de absorção de polímeros conjugados diluídos em solução, como foi feito na Ref. (Kohler & Woehl, 1995). O espectro de fotoluminescência, sendo afetado por processos de transferência de energia, é menos diretamente relacionado a distribuição de comprimentos. Devemos ter sempre em mente que, como mostrado na Ref. (Schwarz *et al.*, 2013), a presença de agregados pode resultar numa distribuição de segmentos não-exponencial.

Nosso segundo resultado foi que: mesmo na presença de cadeias vizinhas, à medida que a interação de volume excluído é a interação inter-cadeia dominante, a distribuição de tamanhos de segmentos e a incerteza para uma única cadeia SAW ainda

permanece válida. Isto equivale a dizer que a presença de outras cadeias afeta a distância ponta-a-ponta das cadeias, mas não sua distribuição de tamanhos de segmentos. Este resultado está de acordo com as simulações de dinâmica molecular das Refs. (Dubay *et al.*, 2012; Gemünden *et al.*, 2013; Schwarz *et al.*, 2013). Não é esperado que a distribuição exponencial continue válida quando alguma forma de ordem cristalina ou nemática está presente (Gemünden *et al.*, 2013). A Ref. (Chang *et al.*, 2000b) também chama a atenção para a possibilidade de observar uma distribuição de tamanhos de segmentos não-exponencial quando o principal mecanismo de quebra de conjugação é a dobra "lenta" da cadeia muito rígida.

Uma consequência direta do nosso segundo resultado é que é a distribuição de orientações relativas dos segmentos, e não a distribuição de tamanhos (que não é afetada pela concentração de cadeias) que é responsável pela diminuição da distância ponta-a-ponta com o aumento da densidade.

Observamos também que a distribuição Exponencial de comprimentos de conjugação produz um ajuste melhor para o espectro de absorção do que a distribuição Gaussiana em ambos os filmes LB-PPV e SC-PPV sintetizados por (Marletta *et al.*, 2016). Este resultado está em acordo com resultados recentes de simulação via métodos de Dinâmica Molecular e Monte Carlo (Alves & Freire, 2016; Dubay *et al.*, 2012; Gemünden *et al.*, 2015; Schwarz *et al.*, 2013).

Nossa previsão, baseada num modelo de polímero em rede, que a distribuição de segmentos de uma cadeia isolada e de um sistema de muitas de cadeias é a mesma pode ser testada com uma simulação de dinâmica molecular. Se confirmada, poderia abrir possibilidade para predição da distribuição de comprimentos de conjugação de uma solução concentrada de polímeros a partir de uma simulação de uma única cadeia.

Como perspectivas futuras, pretendemos verificar a correlação orientacional das cadeias nos sistemas com densidade alta e densidade baixa, para obter um argumento quantitativo de como a distribuição de orientações relativas dos segmentos afeta a distribuição da distância ponta-a-ponta, sem afetar significativamente a distribuição de tamanhos de segmentos. Também pretendemos explorar mais detalhadamente o comportamento da difusão do centro de massa das cadeias em cada sistema com vistas a obter uma relação mais sólida entre a constante de difusão  $D$  e o tamanho  $N$  da cadeia (este ponto foi pouco explorado nesta tese). A médio prazo pretendemos usar as morfologias obtidas para obter a densidade de estados eletrônicos do sistema. O conhecimento desta densidade de estados é fundamental para o transporte em sistemas poliméricos e ainda há

uma necessidade deste resultado na literatura. Para isso precisamos de um modelo para os estados eletrônicos de um oligômero, como por exemplo um modelo *tight-binding*. A partir de um modelo que reproduza uma DOS para um filme polimérico amorfo, podemos estabelecer um modelo de transporte e obter parâmetros como a mobilidade nestes sistemas. Esta relação entre morfologia e transporte é um ponto fundamental desta área de pesquisa que necessita ainda de uma melhor compreensão.



---

# Bibliografia

- ALVES, J.A., & FREIRE, J.A. 2016. Segment Size Distribution of Lattice Polymer Solutions. *submitted*, (.).
- BANAVAR, J.R., & MUTHUKUMAR, M. 1982. . *Chem. Phys. Lett.*, **93**, 35.
- BASCHNAGEL, J., WITTMER, J. P., , & MEYER, H. 2004. Monte Carlo Simulation of Polymers: Coarse-Grained Models. *Comp. Soft Matt.*, **23**(83).
- BATOULIS, J., & BINDER, K. 1988. . *J. Phys. A*, **21**, 127.
- BAUMGARTNER, A. 1984a. . *A. Rev. Phys. Chem.*, **35**, 419.
- BAUMGARTNER, A. 1984b. *Applications of Monte Carlos Method in Statistical Physics*. Springer, Berlin.
- BEEKEN, W. J. D., & PULLERITS, T. 2004. Spectroscopic Units in Conjugated Polymers: A Quantum Chemically Founded Concept? *J. Phys. Chem. B*, **108**(6164).
- BENOIT, H., DECKER, D., HIGGINS, J.S., C.PICOT, COTTON, J.P., FARNOUX, B., JANNINK, G., & OBER, R. 1973. Dimensions of a Flexyble Polymer Chain in the Bulk and in Solution. *Nature (Physical Sciences)*, **245**, 13.
- BERRETTI, A., & SOKAL, A.D. 1985. . *J. Stat. Phys.*, **40**, 483.
- BINDER, K., & HEERMANN, D.W. 1986. . *Z. Phys. B*, **63**, 521.
- BIRSHTEN, T.M., SKVORTSOV, A.M., & SARIBAN, A.A. 1983. Structure of polymer solutions: scaling and modelling on an electronic compute. *Polymer*, **24**(1145).

- BRÉDAS, J. L., STREET, G. B., THÉMANS, B., & ANDRÉ, J. M. 1985. . *J. Chem. Phys.*, **83**, 1323.
- CARACCILO, S., & SOKAL, A.D. 1986. . *J. Phys. A*, **19**, 797.
- CARDOZO, T.M., AQUINO, A.J.A., BARBATTI, M., I.B., JUNIOR, & LISCHKA, H. 2014. . *J. Phys. Chem. A*, **119**, 1787.
- CHANG, JR., HSU, J.H., FANN, W.S., LIANG, K.K., CHANG, C.H., HAYASHI, M., YU, J., LIN, S.H., CHANG, E.C., CHUANG, K.R., & CHEN, S.A. 2000a. Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. *Chem. Phys. Lett.*, **317**(142).
- CHANG, R., HSU, J.H., FANN, W.S., LIANG, K.K., CHANG, C.H., HAYASHI, M., YU, J., LIN, S.H., CHANG, E.C., CHUANG, K.R., & CHEN, S.A. 2000b. Experimental and theoretical investigations of absorption and emission spectra of the light-emitting polymer MEH-PPV in solution. *Chem. Phys. Lett.*, **317**(1-2), 142–152.
- CLARK, J., SILVA, C., FRIEND, R.H., & SPANO, F.C. 2014. . *Phys. Rev. Lett.*, **98**, 206406.
- CLISBY, N. 2010. . *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 055702.
- COAKLEY, K. M., & MCGEHEE, M. D. 2004. Conjugated polymer photovoltaic cells. *Chem. Mater.*, **16**, 4533.
- DA SILVA, M. C., SILVA, H. S., SILVA, R. A., & MARLETTA, A. 2013. Dependency of non-homogeneity energy dispersion on absorbance line-shape of luminescent polymers. *Chem. Phys.*, **411**, 35–42.
- DA SILVA, M. C., OLIVEIRA JR., O. N., & MARLETTA, A. 2015. Kinetics of Thermal Conversion of Conjugated Polymers Investigated from Their Optical Absorption Spectra. *J. Phys. Chem. A*, **119**, 8792–8798.
- DE GENNES, P. G. 1988. *Scaling Concepts in Polymer Physics*. Cornell Univ. Press, Ithaca, New York.
- DE GENNES, P.G. 1971. . *J. Chem. Phys.*, **55**, 572.
- DOI, M. 1996. *Introduction to Polymer Physics*. Oxford Science, Clarendon Press, Wiley, New York.
- DOI, M., & EDWARDS, S.F. 1978. . *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **74**, 1789.
- DOI, M., & EDWARDS, S.F. 1986. *Theory of Polymer Dynamics*. Oxford Press, Clarendon Press.

- DOMB, C. 1969. . *Advan. Chem. Phys.*, **15**, 229.
- DUBAY, KATERI H., HALL, MICHELLE LYNN, HUGHES, THOMAS F., WU, CHUANJIE, REICHMAN, DAVID R., & FRIESNER, RICHARD A. 2012. Accurate force field development for modeling conjugated polymers. *J. Chem. Theory Comput.*, **8**(11), 4556–4569.
- E. EISENRIEGLER, K. BINDER, & KREMER, K. 1982. Adsorption of polymer chains at surfaces: Scaling and Monte Carlo analyse. *J. Chem. Phys.*, **77**(6292).
- FERRY, J.D. 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, New York.
- FISCHER, E., LIESE, G., & IBEL, K. 1975. Conformation of Polyethylene Molecules in Melt as Revealed by Small-Angle Neutron-Scattering. *Polymer Letter*, **13**, 39.
- FLORY, J. 1949. The Configuration of Real Polymer Chains. *J. Chem. Phys.*, **17**, 303.
- FLORY, J. 1969. *Statistical Mechanics of Chain Molecules*. Interscience, New York.
- FRIEND, R. H., GYMER, R. W., HOLMES, A. B., BURROUGHES, J. H., MARKS, R. N., TALIANI, C., BRADLEY, D. D. C., SANTOS, D. A. D., BRÉDAS, J. L., LÜGDLUND, M., & SALANECK, W. R. 1999. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, **397**.
- GEMÜNDEN, PATRICK, POELKING, CARL, KREMER, KURT, ANDRIENKO, DENIS, & DAOULAS, KOSTAS CH. 2013. Nematic Ordering, Conjugation, and Density of States of Soluble Polymeric Semiconductors. *Macromolecules*, **46**, 5762.
- GEMÜNDEN, PATRICK, POELKING, CARL, KREMER, KURT, DAOULAS, KOSTAS, & ANDRIENKO, DENIS. 2015. Effect of Mesoscale Ordering on the Density of States of Polymeric Semiconductors. *Macromol. Rapid Commun.*, **36**, 1047.
- GRAESSLEY, W.W. 1983. . *Faraday Trans. Symp. Chem. Soc.*, **7**, 18.
- HAMMERLSEY, J.M., & HANDSCOMB, D.C. 1983. *Monte Carlo Methods*. Chapman and Hall, London, third print.
- KING, G. W. 1951. . *Nat. Bur. Stand. Appl. Math. Ser.*, **12**.
- KLINE, R.J., MCGEHEE, M.D., KADNIKOVA, E.N., LIU, J., FRÉCHET, J.M.J., & TONEY, M.F. 2005. Dependence of Regioregular Poly(3-hexylthiophene) Film Morphology and Field-Effect Mobility on Molecular Weight. *Macromolecules*, **38**.
- KOHLER, B., & SAMUEL, I. D. W. 1995. Experimental determination of conjugation lengths in long polyene chains. *J. Chem. Phys.*, **103**, 6248.

- KOHLER, B., & WOEHLE, J. 1995. A simple model for conjugation lengths in long polyene chains. *J. Chem. Phys.*, **103**, 6253.
- KOLINSKY, A., SKOLNICK, J., & YARIS, R. 1986. . *J. Chem Phys.*, **84**, 1922.
- KREMER, K. 1983. . *Macromolecules*, **16**, 1632.
- KREMER, K. 1985. Critical exponents and scaling functions of a self-avoiding walk interacting with a defect plane. *J. Chem. Phys.*, **83**(5882).
- KREMER, K., & LYKLEMA, J.W. 1985a. . *Phys. Rev. Lett.*, **54**(267).
- KREMER, K., & LYKLEMA, J.W. 1985b. . *J. Phys. A*, **18**(1515).
- KREMER, K., BAUMGARTNER, A., & BINDER, K. 1982. . *J. de Phys. A*, **15**, 2879.
- KREMER, K., BAUMGARTNER, A., & BINDER, K. 1983. . *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **18**, 37.
- KRON, A.K. 1965. . *Polymer Sci. USSR*, **7**, 1361.
- LIN, S. H. 1968. Spectral Band Shape of Absorption and Emission of Molecules in Dense Media. *Theor. Chim. Acta (Berl.)*, **10**, 301–310.
- MADRAS, N., & SOKAL, A.E. 1987. . *J. Stat. Phys.*, **47**, 573.
- METROPOLIS, N., ROSENBLUTH, A., ROSENBLUTH, M., TELLER, A., & TELLER, E. 1953. Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. *J. Chem. Phys.*, **21**(1087).
- MONTROLL, E. W. 1950. . *J. Chem. Phys.*, **18**, 734.
- MULLER-KRUMBHAAR, H., & BINDER, K. 1973. Dynamical Properties of the Monte Carlo Method in Statistical Mechanics. *J. Stat. Phys.*, **8**(1).
- NELSON, P.H., ALAN HATTON, T., & RUTLEDGE, G.C. 1997. . *J. Chem. Phys.*, **107**, 1269.
- OKAMOTO, H. 1983. . *J. Chem. Phys.*, **79**, 3976.
- PATEL, G. N., CHANCE, R. R., & WITT, J. D. 1979. A planar–nonplanar conformational transition in conjugated polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, **70**, 4387–4392.
- RAPAPORT, D.C. 1985. . *J. Phys. A*, **18**, 113.
- R.G.KIRSTE, W.A.KRUSE, & K.IBEL. 1975. Determination of the conformation of polymers in the amorphous solid state and in concentrated solution by neutron diffraction. *Polymer*, **16**, 120.

- ROUSE, P.E. 1953. . *J. Chem. Phys.*, **21**, 1272.
- SARIBAN, A., & BINDER, K. 1988. . *Macromolecules*, **21**, 711.
- SCHWARZ, KYRA N., KEE, TAK W., & HUANG, DAVID M. 2013. Coarse-grained simulations of the solution-phase self-assembly of poly(3-hexylthiophene) nanostructures. *Nanoscale*, **5**(5), 2017.
- SIRRINGHAUS, H. 2005. Device physics of solution-processed organic field-effect transistors. *Adv. Mater.*, **17**, 2411.
- SURJÁN, PETER R., & KUZMANY, HANS. 1986. Interruption conjugations chains. *Phys. Rev. B*, **33**(4).
- VERDIER, P.H. 1969. . *J. Comput. Phys.*, **4**, 204.
- VERDIER, P.H. 1973. . *J. Chem. Phys.*, **59**, 6119.
- VERDIER, P.H., & STOCKMAYER, W.H. 1962. . *J. Chem. Phys.*, **36**, 227.
- VERDIER, P.H., & STOCKMAYER, W.H. 1966. . *J. Chem. Phys.*, **45**, 2122.
- VUKMIROVIC, NENAD, & WANG, LIN-WANG. 2009. . *J. Phys. Chem. B*, **113**, 409.
- WALL, F. T., HILLER, L.A., & ATCHISON, W.F. 1955. . *J. Chem. Phys.*, **23**, 913.
- WALL, F.T., & MANDEL, F. 1975. . *J. Chem. Phys.*, **63**, 4592.
- WENZ, G., MÜLLER, M. A., SCHMIDT, M., & WEGNER, G. 1984. Structure of poly(diacetylenes) in solution. *Macromolecules*, **17**, 837–850.
- WESZKA, J. 2013. . *Open Access Library*, **6**, 24.
- YALIRAKI, S N, & SILBEY, R J. 1996. Conformational disorder of conjugated polymers: Implications for optical properties . *J. Chem. Phys.*, **104**(4), 1245–1253.
- YU, J., FANN, W. S., KAO, F. J., YANG, D. Y., & LIN, S. H. 1994. Molecular orbital calculations of electronic excited states in poly(p-phenylene vinylene). *Synth. Met.*, **6**, 143–148.
- ZALLEN, RICHARD. 2004. *The Physics of Amorphous Solids*. Wiley-VCH.



## Apêndice - Artigos versão pré-print



## Segment Size Distribution of Lattice Polymer Solutions.

Joniel C. F. Alves and José A. Freire<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>*Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR 81531-990, Brazil*

(Dated: March 9, 2016)

We obtained the segment size distribution, and its uncertainty, in an ensemble of lattice polymer chains. If the chains interact only via excluded volume, we show that this distribution and its uncertainty depend exponentially on the segment size and are identical to those of a single self-avoiding chain. Therefore, whereas the polymer density have a clear effect on the chains end-to-end distances, it does not affect the chains segment size distribution. This distribution is the lattice version of the conjugation length distribution of a conjugated polymer, which is central for both electronic and photo-physical properties of the polymeric system.

### I. INTRODUCTION

Conjugated polymers form an important class of materials that are behind recent technological advances in electro-optical devices such as light emitting diodes, field effect transistors and photo-voltaic cells.<sup>1-3</sup> The performance of these devices is directly linked to the nanoscale morphology of the individual chains, since this morphology directly affects the density of electronic states, the absorption and the photo-emission spectra of the material.

The concept of conjugation length is key to understand the link between morphology and opto-electronic properties of conjugated polymers. It refers to a segment along the polymer chain whose frontier orbitals have negligible overlap with the frontier orbitals of the rest of the chain and of the nearby chains. A given chain may contain several conjugation lengths of different sizes. This concept is meaningful in situations where the presence of polymer aggregates or semi-crystalline domains can be ruled out, such as in dilute solutions or in amorphous films of weakly interacting conjugated polymers. When aggregates form, see Ref.<sup>4</sup>, the frontier orbitals spread over many chains and the concept loses its significance.

When it applies, the conjugation lengths are thought of as isolated molecular species located along segments of the conjugated polymer chains and separated by conjugation breaks. These conjugation breaks can be caused by dihedral torsions, chain bending,  $sp^3$  hybridization, impurity atoms, etc.<sup>5</sup> The photo-physical and the transport properties of an amorphous conjugated polymer film or of a conjugated polymer in a dilute solution is therefore a direct function of the size and spatial distribution of the conjugation lengths. This paper investigates how the density and the length of the polymer chains affects the *size* distribution of conjugation lengths.

For an ideal (no excluded volume interaction) polymer chain, and under the hypothesis that the probability of occurrence of a conjugation break is homogeneous along the chain, one can prove that the size distribution of conjugation lengths is exponential, see section II and Refs.<sup>6,7</sup>. For an actual polymer in the melt or in solution, however, the form of the distribution is a subject of current debate. Experimentally, both Gaussian<sup>8,9</sup>

and exponential<sup>6</sup> distributions have been used to fit the absorption spectra of conjugated polymers in solution. Theoretically<sup>10-12</sup>, molecular dynamics simulations of amorphous MEH-PPV and P3HT in the bulk, using a critical dihedral torsion to identify the conjugation breaks<sup>13</sup>, revealed that the distribution is clearly exponential. If aggregates<sup>11</sup>, or some form of nematic order<sup>12</sup> is present, the distribution deviates from exponential.

We shall focus here on steric (excluded volume) interactions, which do not lead to aggregates. We shall employ a lattice polymer model, with no interactions other than steric, as if we had a solution at a temperature well above the theta temperature.<sup>14</sup> The conjugation lengths will be identified with the straight segments of the chains.

We start by investigating the segment size distribution of a single self-avoiding chain (that could be viewed as a very dilute polymer solution). Is this distribution exponential, like that of the ideal chain, despite the fact that end-to-end distance scales non-ideally (roughly  $N^{3/5}$ ) with the chain size  $N$ ?

Next we consider the effect of neighboring chains, as if we had a more concentrated solution. How does the size distribution change with density (polymer concentration)? We consider both high densities, where the end-to-end distances scale close to  $N^{1/2}$  (ideal chains) with chain size, and low densities, where they scale like a self-avoiding chain.

We answer these questions and close with the implications of our results.

### II. THE CONJUGATION LENGTH DISTRIBUTION OF AN IDEAL CHAIN

We derive analytically below the conjugation length distribution of an ideal conjugated polymer under the assumptions that: (i) the polymer can be viewed as a set of  $N$  conjugation units; (ii) the conjugation units are uncorrelated; (iii) the conjugation breaks only happen *between* conjugation units, never *within* the units; (iv) the probability of occurrence of a conjugation break ( $p$ ) is uniform along the chain. We go a step further than the derivations found in Refs.<sup>6,7</sup> in that we obtain the uncertainty in that distribution.

Under the above assumptions, the average number of conjugated segments of  $q$  units in a chain with  $N$  conjugation units is

$$n_{q,N} = \sum_{B=0}^{N-1} p^B (1-p)^{N-1-B} n_{q,N}^{(B)}, \quad (1)$$

where  $B$  is the number of breaks and the sum over the conjugation units internal degrees of freedom has already been made.  $n_{q,N}^{(B)}$  is the total number of  $q$ -segments among the  $C_{N-1}^B = \frac{(N-1)!}{B!(N-1-B)!}$  different ways of placing  $B$  breaks in the  $N$ -chain.

It can be shown that<sup>6,7</sup>

$$n_{q,N}^{(B)} = \begin{cases} \delta_{q,N}, & (B=0), \\ (B+1) C_{N-q-1}^{B-1}, & (B>0). \end{cases} \quad (2)$$

Combining (1) and (2) we obtain the sought result

$$n_{q,N} = \begin{cases} p(1-p)^{q-1}[2+p(N-q-1)], & (q < N), \\ (1-p)^{N-1}, & (q = N), \end{cases} \quad (3)$$

One can verify the sum rule,  $\sum_{q=1}^N q n_{q,N} = N$ . In the limit  $q \ll N$  one obtains

$$n_{q,N} \sim N p^2 (1-p)^{q-1}, \quad (q \ll N). \quad (4)$$

which implies an exponential dependence of  $n_{q,N}$  with  $q$ .

In Eq. (14) of the Appendix we show that, in this same limit, the uncertainty in  $n_{q,N}$  is

$$\Delta n_{q,N} \sim \sqrt{N p^2 (1-p)^{q-1}}, \quad (q \ll N). \quad (5)$$

### III. THE SEGMENT SIZE DISTRIBUTION OF A SELF-AVOIDING CHAIN

In a lattice polymer we may identify a segment with a conjugation unit and a sequence of  $q$  segments along the same direction with a conjugated segment of size  $q$ . In Fig. 1 we show the segment size distribution,  $n_{q,N}$ , and the corresponding uncertainty,  $\Delta n_{q,N}$ , obtained numerically from  $10^6$  samples, of an isolated chain with  $N = 100$  segments in a simple cubic lattice. Panel (a) corresponds to an unbiased random walk (RW, i.e. an ideal chain) and panel (b) corresponds to an unbiased self-avoiding walk (SAW). The later would be the lattice version of a very dilute polymer solution at a temperature well above the theta temperature. The solid lines correspond to Eq. (4) and the dashed lines correspond to Eq. (5). For the RW the lines correspond to  $p = 5/6$ , while for the SAW they correspond to  $p = 4/5$ .

The value  $p = 5/6$  for the RW reflects the five out of six alternatives for a given segment to chose a direction different from the direction of the preceding segment. Although the SAW contains excluded volume interactions that violate assumption (ii) of our derivation, panel (b)

shows that Eqs. (4) and (5) also hold for a SAW, at least for the smaller (and more prevalent) segments. The value  $p = 4/5$  reflects a RW where the possibility of a segment to overlap with the preceding one was eliminated, leaving just four out of five directions that “break conjugation”.

This result is the answer to our first question. The segment size distribution of a very dilute polymer solution (above the theta temperature) has the ideal (exponential) form of Eqs. (4) and (5), but with a renormalized (larger) “rigidity”,  $1-p$ . The SAW chain is expanded (has a larger end-to-end distance) in comparison to the RW chain, but, as will be seen in the next section, the larger rigidity of the SAW *is not* the direct cause of the expansion.

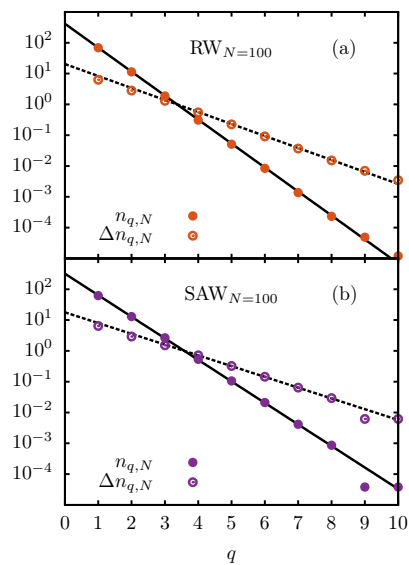


FIG. 1. Segment size distribution (solid circles) and the corresponding uncertainty (open circles) obtained numerically from  $10^6$  samples of an isolated chain with  $N = 100$  segments in a simple cubic lattice. (a) Unbiased random walk; (b) unbiased self-avoiding walk. The solid lines correspond to formula (4) and the dashed lines correspond to formula (5), with  $p = 5/6$  (RW) and  $p = 4/5$  (SAW).

### IV. THE SEGMENT SIZE DISTRIBUTION IN A CONCENTRATED SOLUTION

Given that the excluded volume interactions of a chain with itself does not change the exponential form of the

conjugation length distribution, we now investigate how the excluded volume interactions created by other chains affect the segment size distribution.

We placed  $N_c$  chains with  $N$  segments in a simple cubic lattice. The only interaction considered was the excluded volume interaction, as if we had a concentrated solution at a temperature well above the theta temperature. We equilibrated the system with a simple Metropolis algorithm where only reptation moves were allowed. We waited until the distribution of the radius of gyration of the chains was unimodal to start taking data.

The model parameters are  $N$ , which plays the role of the chain length, and the fraction of occupied cubic edges,  $\phi$ , which plays the role of the polymer density or concentration.

In Figure 2(a) we show a snapshot of a system with the lowest density considered ( $\phi = 0.02$ ) and in Figure 2(b) we show a snapshot of a system with the highest density considered ( $\phi = 0.5$ ), both containing chains of size  $N = 100$ .

Figure 3 shows, for the two extreme densities of Figure 2, the end-to-end distance squared as a function of the chain size  $N$ . The asymptotic power-law fit,  $R^2 \propto N^{2\nu}$ , results in  $\nu = 0.527 \pm 0.002$  for  $\phi = 0.5$  and  $\nu = 0.591 \pm 0.002$  for  $\phi = 0.02$ . Intermediate densities (not shown) have exponents between these two values. Our results must be compared with the RW exponent  $\nu_{RW} = 0.5$ , that should be obtained in the limit of  $\phi \rightarrow 1$ , and the SAW exponent<sup>15</sup>  $\nu_{SAW} = 0.587597(7)$ , that should be obtained in the limit of  $\phi \rightarrow 0$ .

The RW exponent is believed to be found in the high density melt<sup>16</sup> when there is a significant fraction of *external* contacts per segment, whereas the SAW exponent should be found when this fraction is not significant. We attempted to put this hypothesis on solid ground.

In a cubic lattice chain, each internal site has four nearest-neighbor sites (excluding the two linked sites). These sites can belong to the same chain, to another chain or be vacant. In Figure 4 we show how the (average) fraction of external contacts per total number of contacts varies with density  $\phi$  and with chain length  $N$ . For  $N$  larger than about 50, the fraction tends to a limiting number that depends only on  $\phi$ . This is in accord with the deviation from the asymptotic power-law dependence seen in Fig. 3 for the smallest chains. At a given concentration the end-to-end distance of the smaller chains do not scale with  $N$  in the same way as the longer chains because they have a different fraction of external contacts. The highest density considered here was not able to produce the ideal RW exponent,  $\nu = 1/2$ . Figure 4 indicates that, in order to get closer to this exponent, one needs a density high enough to result in a fraction of external contacts larger than about 0.2.

In Figure 5 we show the segment size distribution and the corresponding uncertainty for a low density system ( $\phi = 0.02$ ),  $N = 100$  in panel (a) and  $N = 300$  in panel (b), and a high density system ( $\phi = 0.5$ ),  $N = 100$  in panel (c) and  $N = 300$  in panel (d). The solid lines

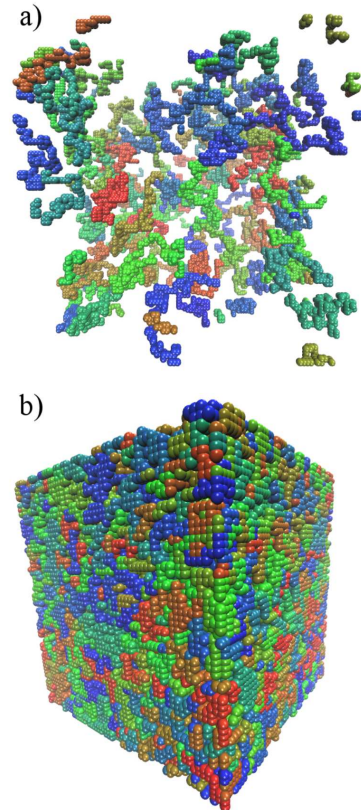


FIG. 2. Snapshots of two extreme density polymer ensembles with chains of size  $N = 100$ . (a) Low density system ( $\phi = 0.02$ ); (b) high density system ( $\phi = 0.5$ ). Periodic boundary conditions were used.

correspond to formula (4) and the dashed lines to formula (5). In all cases  $p = 4/5$ .

We observe from Figure 5 that: (i) the segment size distribution is exponential for both low and high densities, and for both long and short chains; (ii) the distribution, and its uncertainty, are equal to the SAW segment size distribution (it has  $p = 4/5$ ), see Figure 1(b), *regardless* of the density. The density affects the end-to-end scaling, see Figure 3, but does not affect the segment size distribution. This is the answer to the second question posed at the introduction.

Notice that the chains in panel (a) ( $\phi = 0.02$ ,  $N = 100$ ) are certainly more expanded (have a larger end-to-end distance) than the chains in panel (c) ( $\phi = 0.50$ ,

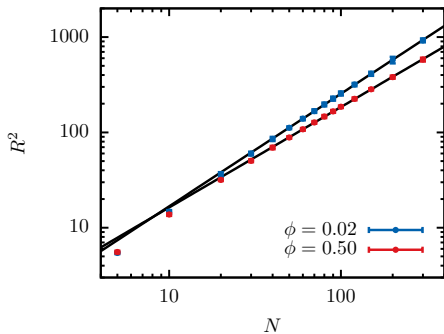


FIG. 3. End-to-end distance squared as a function of chain size for two extreme densities. The asymptotic power-law fits (solid lines) result in  $R \propto N^{0.591 \pm 0.002}$  in the low density case (blue) and  $R \propto N^{0.527 \pm 0.002}$  in the high density case (red).

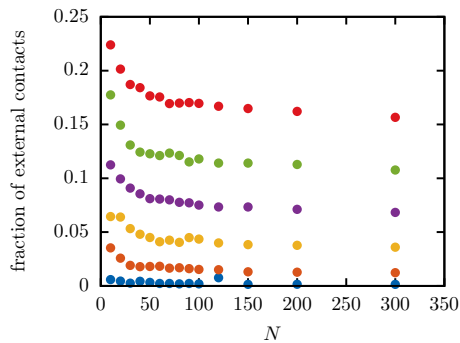


FIG. 4. Fraction of external contacts per bead against the chain size  $N$  for densities (top to bottom):  $\phi = 0.5$  (red),  $0.4$  (green),  $0.3$  (purple),  $0.2$  (yellow),  $0.1$  (orange) and  $0.02$  (blue).

$N = 100$ ). However, their segment size distribution is identical, they have the same effective “rigidity” ( $1 - p = 0.2$ ). This implies that the expansion is not due to the segment size distribution but rather to their relative orientation. Figure 6 illustrates the point.

## V. CONCLUSION

The distribution of conjugation lengths in conjugated polymer systems is central to photo-physical and transport properties. We derived analytically the form of this distribution for an ideal chain following the same steps of Refs.<sup>6,7</sup>, Eq. (4), but we went a step further and also

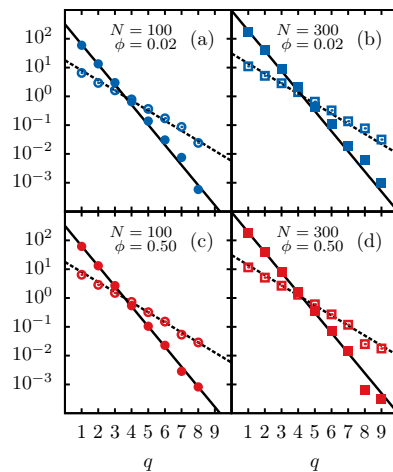


FIG. 5. Segment size distribution (solid symbols) and the corresponding uncertainty (open symbols), for low (blue) and high (red) densities. Two chain sizes were considered. The solid lines correspond to formula (4) and the dashed lines to formula (5), both with  $p = 4/5$  and the appropriate  $N$ .

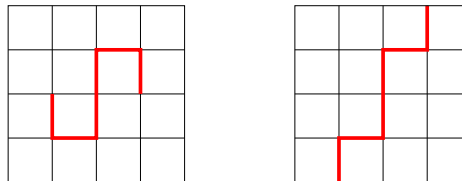


FIG. 6. Illustration of two chains with the same segment size distribution but with very different end-to-end distances.

obtained its uncertainty, Eq. (5).

Our first result was to show that a single SAW chain also has the same form of distribution and uncertainty as the ideal chain, but with a larger “rigidity” ( $1 - p$ ). This result justifies the use of an exponential distribution of conjugation lengths to fit the absorption spectrum of conjugated polymers in diluted solutions, as was done in Ref.<sup>6</sup>. The photoluminescence spectrum, being affected by energy transfer processes, is less directly related to the distribution of segments. One should always keep in mind that, as shown in Ref.<sup>11</sup>, the presence of aggregates can result in non-exponential segment distributions.

Our second result was to show that, in more concentrated solutions, the single SAW chain segment distribution and uncertainty also holds. This amounts to say that the presence of the other chains have an effect on

the end-to-end distance of the chains but not on their segment size distribution. This result corroborates the molecular dynamics simulations of Refs.<sup>10–12</sup>. The exponential distribution is not expected to hold when some form of crystalline or nematic<sup>12</sup> order is present. Ref.<sup>9</sup> also raised the possibility of observing a non-exponential distribution when the main mechanism of conjugation break is the slow bending of the (stiff) chains.

A direct consequence of our second result is that it is the segments relative orientation rather than their size (which is unaffected by the density) that is responsible for the change of the end-to-end change with density.

Our prediction, based on the lattice polymer model, that the segment size distribution of an isolated chain and of an ensemble of chains is the same could well be tested with a molecular dynamics simulation. If confirmed, it would open the possibility of predicting the conjugation length distribution of a concentrated polymer solution from the simulation of a single chain.

## VI. APPENDIX

$n_{q,N}^{(B)}$  is the sum of the number of  $q$ -segments per chain over the  $C_{N-1}^B$  different chains of size  $N$  with  $B$  breaks. This quantity can be written as<sup>7</sup>

$$n_{q,N}^{(B)} = \sum_{n_1=1}^N \cdots \sum_{n_{B+1}=1}^N \delta \left( N - \sum_{i=1}^{B+1} n_i \right) \left[ \sum_{j=1}^{B+1} \delta(n_j - q) \right]. \quad (6)$$

The deltas are to be understood as Kronecker deltas.

This can be recast in the form

$$n_{q,N}^{(B)} = (B+1) \sum_{n_1=1}^N \cdots \sum_{n_B=1}^N \delta \left( N - q - \sum_{i=1}^B n_i \right). \quad (7)$$

$s_{q,N}^{(B)}$  is the sum of the square of the number of  $q$ -segments per chain over the  $C_{N-1}^B$  different chains of size  $N$  with  $B$  breaks. This quantity can be written as

$$s_{q,N}^{(B)} = \sum_{n_1=1}^N \cdots \sum_{n_{B+1}=1}^N \delta \left( N - \sum_{i=1}^{B+1} n_i \right) \left[ \sum_{j=1}^{B+1} \delta(n_j - q) \right]^2. \quad (8)$$

This can be recast in the form

$$s_{q,N}^{(B)} = (B+1) \sum_{n_1=1}^N \cdots \sum_{n_B=1}^N \delta \left( N - q - \sum_{i=1}^B n_i \right) + B(B+1) \sum_{n_1=1}^N \cdots \sum_{n_{B-1}=1}^N \delta \left( N - 2q - \sum_{i=1}^{B-1} n_i \right). \quad (9)$$

Using (2) and (7) we arrive at

$$s_{q,N}^{(B)} = n_{q,N}^{(B)} + \begin{cases} 0, & (B=0), \\ 2\delta(N-2q), & (B=1), \\ B(B+1)C_{N-2q-1}^{B-2}, & (B>1). \end{cases} \quad (10)$$

Taking this expression in

$$s_{q,N} = \sum_{B=0}^{N-1} p^B (1-p)^{N-1-B} s_{q,N}^{(B)}, \quad (11)$$

results in

$$s_{q,N} = n_{q,N} + \begin{cases} A_{q,N}, & (2q < N), \\ 2p(1-p)^{N-2}, & (2q = N), \\ 0, & (2q > N), \end{cases} \quad (12)$$

where

$$A_{q,N} = p^2(1-p)^{2q-2} [6 + 6p(N-2q-1) + p^2(N-2q-1)(N-2q-2)]. \quad (13)$$

In the limit  $N \gg q$ , using (4) and (12), one finds

$$\Delta n_{q,N} = \sqrt{s_{q,N} - n_{q,N}^2} \sim \sqrt{n_{q,N}}. \quad (14)$$

## ACKNOWLEDGMENTS

JCFA acknowledges financial support from CAPES.

\* jfreire@fisica.ufpr.br

<sup>1</sup> R. H. Friend, R. W. Gymer, A. B. Holmes, J. H. Burroughes, R. N. Marks, C. Taliani, D. D. C. Bradley, D. A. D. Santos, J. L. Brédas, M. Lügdlund, and W. R. Salaneck, *Nature* **397** (1999).

<sup>2</sup> K. M. Coakley and M. D. McGehee, *Chem. Mater.* **16**, 4533 (2004).

<sup>3</sup> H. Sirringhaus, *Adv. Mater.* **17**, 2411 (2005).

<sup>4</sup> N. Vukmirović and L.-W. Wang, *J. Phys. Chem. B* **113**, 409 (2009).

<sup>5</sup> P. R. Surján and H. Kuzmany, *Phys. Rev. B* **33** (1986).

<sup>6</sup> B. Kohler and J. Woehl, *J. Chem. Phys.* **103**, 6253 (1995).

<sup>7</sup> S. N. Yaliraki and R. J. Silbey, *J. Chem. Phys.* **104**, 1245 (1996).

<sup>8</sup> B. Kohler and I. D. W. Samuel, *J. Chem. Phys.* **103**, 6248 (1995).

- <sup>9</sup> R. Chang, J. Hsu, W. Fann, K. Liang, C. Chang, M. Hayashi, J. Yu, S. Lin, E. Chang, K. Chuang, and S. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 142 (2000).
- <sup>10</sup> K. H. Dubay, M. L. Hall, T. F. Hughes, C. Wu, D. R. Reichman, and R. A. Friesner, *J. Chem. Theory Comput.* **8**, 4556 (2012).
- <sup>11</sup> K. N. Schwarz, T. W. Kee, and D. M. Huang, *Nanoscale* **5**, 2017 (2013).
- <sup>12</sup> P. Gemünden, C. Poelking, K. Kremer, D. Andrienko, and K. C. Daoulas, *Macromolecules* **46**, 5762 (2013).
- <sup>13</sup> J. L. Brédas, G. B. Street, B. Thémans, and J. M. André, *J. Chem. Phys.* **83**, 1323 (1985).
- <sup>14</sup> M. Doi, *Introduction to Polymer Physics* (Oxford University Press, New York, 1997).
- <sup>15</sup> N. Clisby, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 055702 (2010).
- <sup>16</sup> J. Flory, *Statistical Mechanics of Chain Molecules* (Interscience, New York, 1969).

---

## Conjugation length distribution of poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) films

*Marcelo C. da Silva,<sup>1</sup> Sandra de M. Casseiro,<sup>2</sup> Angelita M. Machado,<sup>2</sup> Leni Akcelrud,<sup>2</sup> Joniel C. F. Alves,<sup>3</sup> José A. Freire,<sup>3</sup> Thibault Jarrosson,<sup>4</sup> Françoise Serein-Spirau,<sup>4</sup> Sandra L. Nogueira,<sup>4</sup> José R. Tozoni,<sup>5</sup> Raigna A. Silva,<sup>5</sup> Alexandre Marletta<sup>5\*</sup>*

<sup>1</sup>Center for Biological and Natural Sciences, Federal University of Acre, Rio Branco-AC, Brazil

<sup>2</sup>Paulo Scarpa Polymer Laboratory (LaPPS), Federal University of Paraná, Curitiba-PR, Brazil

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba-PR, Brazil

<sup>4</sup>Equipe Architectures Moléculaires et Matériaux Nanostructurés (AM2N), Institut Charles Gerhardt, ENSCM, Montpellier-France

<sup>5</sup>Institute of Physics, Federal University of Uberlândia, Uberlândia-MG, Brazil

KEYWORDS: phenyl-based polymers; segment distribution; absorption line-shape.

ABSTRACT: We studied the absorption line-shape of poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) films deposited via spin coating and Langmuir-Blodgett techniques with the intent of identifying the form of the distribution of conjugated segment lengths, a key aspect in the morphology of

conjugated polymer films. We treated the excitons in the polymer film as independent oligomer excitons and modeled the absorption spectra of the individual oligomers after independent measurements on phenyl based oligomers and calculations based on Density Functional Theory. These measurements and calculations give support to simple expressions for the oligomer size dependence of the gap energy, the line-broadening factor, the transition dipole moment and the Huang-Rhys parameter of different phenyl based oligomers. Our results show clear evidence that the conjugated segment distribution in PPV varies exponentially on the segment size. Our results also set a lower limit, of about ten repeat units, for the maximum exciton length in PPV.

## 1 Introduction

Molecular excitons describe reasonably well excitons in amorphous conjugated polymers films, each conjugated segment in the polymer playing the role of an individual oligomer [1]. In a first approximation, the conjugated segments can be treated as independent and the photo-physics of the film becomes a direct function of the photo-physics of each individual segment and of the distribution of conjugated segment lengths. This approximation has been successfully used to describe the optical absorption spectra of phenyl based conjugated polymers, see references [2-9]. Within this approximation, the absorbance per chain of the conjugated polymer film becomes

$$\alpha(\omega) = \sum_n D[n] \alpha_n(\omega), \quad (1)$$

where  $D[n]$  is the average number of conjugated segments of size  $n$  per chain, and  $\alpha_n(\omega)$  is the absorption spectrum of a single conjugated segment of size  $n$ . Typically,  $n$  is taken as the number of repeat units in the conjugated segment.

The distribution of conjugated segment lengths,  $D[n]$ , depends on the random occurrence of factors that break the conjugation, namely [10]: diedral torsions, chain bending,  $sp^3$  defects,

cross-links, attached impurity atoms, etc. Two forms of distribution are commonly used: Gaussian and exponential.

The history behind the Gaussian distribution began with attempts to use the absorbance spectrum of conjugated polymer films and solutions to estimate the effective conjugation length [11-14], which was identified with the conjugated segment whose optical gap corresponded to the energy of the maximum in the absorbance. Later works attempted to fit the entire absorption spectrum by assuming that the conjugated segment size distribution was a Gaussian centered on the effective conjugation length, [3-4,15-17]

$$D_G[n] = A \exp \left[ - \left( \frac{n-n_c}{\Delta n} \right)^2 \right]. \quad (2)$$

Despite some success in fitting absorption spectra, equation (2) never received support from studies of the conformational properties of conjugated chains in the melt or in solution.

The exponential distribution emerged from the observation that it provided a better fitting for the absorption spectrum of a conjugated polymer in solution [18]. However, different from the Gaussian distribution, theoretical studies of conformational disorder of *ideal* conjugated chains give support to the exponential distribution, considering dihedral torsions as the main cause for conjugation breaks. Quite generally, if: (i) the conformational degrees of freedom of each repeat unit is uncorrelated with the conformation degrees of freedom of the other units, and (ii) the probability of occurrence of a conjugation break is the same throughout the chain, one obtains [9,19]:

$$D_E[n] = N(1-r)^2 r^{n-1}, \quad (3)$$

where  $0 < r < 1$  is the conjugation rigidity parameter, which is the probability that the conjugation is preserved between any two consecutive repeat units, and  $N$  is the total number of conjugation units in the chain. Strictly speaking, the above hypothesis only hold for ideal chains,

but there are evidences, from molecular dynamics simulations [20-22] and from Monte Carlo simulations [23], that the exponential distribution of conjugation lengths also holds in the melt and in dilute solutions, provided aggregation [21] or some form of nematic order [22] is absent.

In the present work, we fit the absorption spectra of poly (*p*-phenylene vinylene) (PPV) films deposited via spin coating (SC) and Langmuir-Blodgett (LB) techniques with Eq. (1), using both a Gaussian and an exponential distribution of conjugation lengths. The expression used for the absorption spectra of the conjugated segments of size  $n$ ,  $\alpha_n(\omega)$ , depends on the energy gap, the energy gap dispersion, the transition dipole moment and the electron-vibrational mode coupling of the conjugated segments. Density Functional Theory (DFT) calculations and independent measurements of the absorption spectra of phenyl based oligomers determined the  $n$  dependence of these quantities.

Analyzing the  $n$  dependence of the transition dipole moment of PPV oligomers, we found that the maximum extension of an exciton pair in PPV must be larger than 10 monomeric units, in accord with the theoretical results of Harigaya [24] and Barford and Marcus [25].

We also found that, for both kinds of film, the exponential distribution of conjugation lengths produced a much better fitting to the absorption spectrum than the Gaussian distribution, corroborating recent molecular dynamics and Monte Carlo evidences [20-23].

## **2 Materials and methods**

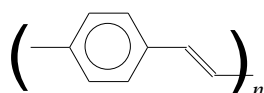
### **2.1 PPV films**

The spin-coater PPV film (SC-PPV) was produced by spinning the solution containing the precursor polymer poly(xylyliden tetrahydrothiophenium chloride) (PTHT) and the sodium salt of the dodecylbenzenesulfonic acid (DBS) in 1:1 mol/mol concentration for 3 minutes at 1000 rpm. The Langmuir Blodgett PPV film (LB-PPV) was produced using 20 layers Z-type of PTHT

and DBS (1:1 w/w) solution dissolved in 1,2-dichloromethane and ethanol (1:1 v/v). The SC-PPV and LB-PPV films were obtained after thermal conversion of SC-PTHT+DBS and LB-PTHT+DBS at 110°C during 2 hours under  $10^{-1}$  mbar vacuum [6]. Absorbance spectra in UV-Vis range for both samples were obtained at 10 K using the spectrometer Hitachi U-2001 and a closed circuit helium cryostat.

## 2.2 Calculation of the PPV oligomers absorption spectrum

We performed a DFT calculation to obtain the energy gap, the transition dipole moment and the Huang-Rhys factor of PPV oligomers. Figure 1 shows the chemical structure of a PPV oligomer, we considered  $n = 1$  to 6 in our calculations. We optimized the geometry of the PPV oligomers using DFT, as implemented in the package ORCA version 2.9.0 [26]. The calculations included exchange-correlation functional and hybrid B3LYP (Becke, 3-Parameter, Lee, Yang and Parr) on the basis 6-31G\*\* (VDZP, Valence Double Zeta + Polarization on all atoms) [27]. We also included a semi-empirical correction to describe van der Waals interactions [28]. Electronic transitions in UV-Vis spectral range were calculated using Time-Dependent Density Functional Theory (TDDFT) with RKS (Restricted Kohn-Sham) and B3LYP approximations, as done in Refs. [29,30].



**Figure 1.** Chemical structure of PPV oligomers, we considered  $n = 1$  to 6 in our calculations.

## 2.3 The model for the PPV oligomer absorbance

The expression we used for the one photon optical absorption coefficient of a PPV oligomer of size  $n$  was [1]:

$$\alpha_n(\omega) = \frac{2\pi\omega}{3\hbar ac} |\vec{\mu}_n|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[it(\omega_n - \omega) - \frac{(d_n t)^2}{2}\right] \sum_\nu \exp\{-S_{n,\nu}[(1 + 2N_\nu) - (1 + N_\nu) \exp(i\omega_\nu t) - N_\nu \exp(-i\omega_\nu t)]\} dt. \quad (4)$$

This expression neglects the shift in the equilibrium position of the reaction coordinate and the change in the vibrational frequency of the two electronic states involved in the transition.  $\hbar$  is Planck's constant divided by  $2\pi$ ,  $c$  is the speed of light,  $a$  is a function of the film refraction index,  $\vec{\mu}_n = \langle f|e\vec{\mu}|i\rangle$  is the transition dipole moment,  $\hbar\omega_n$  is the energy gap,  $d_n$  is a line-width broadening factor,  $S_{n,\nu}$  is the Huang-Rhys parameter for electron-vibrational mode coupling,  $N_\nu = [\exp(\hbar\omega_\nu/kT) - 1]^{-1}$  is the equilibrium occupation of the  $\nu$ -th vibrational state of frequency  $\omega_\nu$ ,  $k$  is Boltzmann's constant, and  $T$  is the temperature.

### 2.3.1 The energy gap $\hbar\omega_n$ and the line-width broadening factor $d_n$

Density matrix renormalization group calculations of Barford and coworkers [31] showed that the energy gap of linear chains of poly (*p*-phenylene vinylene) (PPV) with  $n$  repeat units is well parameterized by:

$$E_n = E_\infty + \frac{\epsilon}{n}, \quad (5)$$

where  $E_\infty$  is the infinite polymer energy gap and  $\epsilon$  is an adjustable parameter. This expression also fits well the DFT gaps of various phenylene-based conjugated polymers, as shown in Fig. SI3 of the Support Information. We used [6]  $E_\infty = 2.18$  eV and  $\epsilon = 2.00$  eV for our PPV oligomers.

The chemical environment and the polymer/polymer interactions present in the amorphous film introduce a homogeneous line-width broadening ( $d_H$ ), independent of the conjugation degree of the polymeric segment. Hoffmann et al [32] studied the absorbance of a PPV-derivative polymer with long conjugated segments ( $n > 3$ ) and obtained evidence for an

inhomogeneous energy gap dispersion squared proportional to  $(d_n)^2 \sim 1/n^2$ , corroborating the theoretical prediction of Barford and Trembath [33]. Da Silva et al [6] studied the line shape of high-resolution (FWHM  $\sim 65$  meV) absorbance spectra of PPV films, which included the contribution of short conjugated segments ( $n \leq 3$ ), and obtained evidence for an inhomogeneous energy gap dispersion squared proportional to  $(d_n)^2 \sim 1/n^4$ . We combined these trends in the following expression:

$$d_n = d_H + \frac{\delta}{n^2}. \quad (6)$$

We used [6]  $d_H = 650 \text{ cm}^{-1}$  e  $\delta = 4000 \text{ cm}^{-1}$  for our PPV oligomers. We note in passing that, absorbance spectra with poor line shape resolutions (FWHM  $> 100$  meV), can be adjusted taking into account just the homogeneous dispersion parameter,  $d_H$ .

### 2.3.2 The transition dipole moment $\vec{\mu}_n$

The optical absorption line shape also depends on the transition dipole moment between the electronic ground and excited states. For small oligomers,  $|\vec{\mu}_n|$  depends linearly on the conjugation degree  $n$  [34]. More precisely, molecular exciton theory [3] predicts that the transition dipole between the ground and the  $l$ -th excited stated ( $l = 1, 3, \dots, n$ ) in an oligomer with  $n$  repeat units is

$$|\vec{\mu}_n^l|^2 = \frac{2|\vec{\mu}|^2}{n+1} \left[ \cot\left(\frac{\pi l}{2n+2}\right) \right]^2, \quad (7)$$

where  $\vec{\mu}$  is the transition dipole moment of a monomer. Clearly, the first excited state transition ( $l = 1$ ) has the largest transition dipole and  $|\vec{\mu}_n^1|^2 \sim n$  for  $n$  larger than about 4. However, when  $n$  increases further, the dependence saturates due to an exciton self-confinement effect.

In Table S11 of the Support Information, the results of a TDDFT/RKS/B3LYP calculation of the spectral weight of HOMO/(HOMO-1)-LUMO/(LUMO+1) transitions in PPV oligomers show that the HOMO-LUMO transition is responsible for more than 95% of the total spectral

weight, thus justifying to ignore other transitions. In Fig. SI4 of the Support Information, we show that equation (7) with  $l = 1$  fits very well the transition dipole moment of PPV oligomers computed with TDDFT, as well as the transition dipole moment determined from the value of the experimental absorbance at the energy gap of PPV copolymers and PPV oligomers, arrows in Figs. SI2(a) and SI2(c). The transition dipole of PFO oligomers determined in this same manner, arrows in Fig. SI2(g), exhibit a more strictly linear dependence with  $n$ . For the limited range of  $n$  values of Fig. SI4, we see no sign of saturation of the  $|\vec{\mu}_n|^2$  dependence with  $n$ . We may therefore conclude that the maximum exciton extension in PPV oligomers must be larger than about 10 repeat units. This is in agreement with the theoretical predictions of Harigaya [24] and Barford and Marcus [25] that obtained a maximum exciton extension of 20 repeat units for isolated PPV polymer chains. We will use Eq. (7) (with  $l = 1$ ) to model the absorbance spectra of PPV oligomers.

### 2.3.3 The electron-vibrational coupling $S_{n,v}$

Yu et al. [16], based on experimental results for the photoluminescence and photoluminescence excitation of PPV oligomers, used

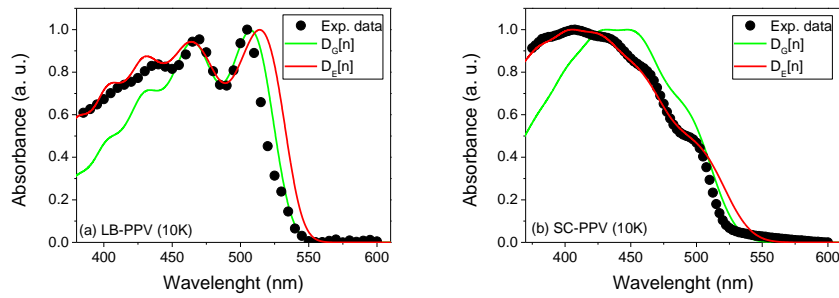
$$S_n = a \exp\left(-\frac{n^2}{b}\right), \quad (8)$$

with  $a = 3.2$  and  $b = 38$ , to model the dependence of the Huang-Rhys parameter on the conjugation degree  $n$  of the PPV oligomers. Expression (8) is also supported theoretically [35] and shall be used for our PPV films. The absence of a  $v$  dependence is adequate when the absorption spectra lack vibrational resolution, typically when the line width exceeds 65meV. Fig. SI5 of the Support Information compares expression (8) with experimental data of PPV copolymers [36-37], PPV oligomers [38-44], Thiophene-Benzene-Thiophene (TBT) oligomers

[45-47] and polyfluorene (PFO) oligomers, showing that Eq. (8) also holds for these other systems.

### 3 Results

Figure 2 shows the experimental absorption spectra of LB-PPV (Fig. 2a) and SC-PPV (Fig. 2b) films at 10 K. The fittings, using Eqs. (1) to (8), are also shown. Table 1 displays the parameters  $n_c$  (center) and  $\Delta n$  (width at half maximum) of the Gaussian segment distribution, Eq. (2), and  $r$  (the conjugation rigidity) of the Exponential segment distribution, Eq. (3), obtained from the fit.



**Figure 2.** Absorbance spectra of (a) LB-PPV and (b) SC-PPV films at 10K. The solid lines are fits using the Gaussian segment distribution, Eq. (2), and the exponential segment distribution, Eq. (3).

**Table 1.** Parameters used in the Gaussian  $D_G[n]$  and exponential  $D_E[n]$  segment distributions to adjust the experimental absorbance spectra of LB-PPV and SC-PPV films of Figure 2.

LB-PPV (10 K)		SC-PPV (10 K)	
$D_E[n]$	$D_G[n]$	$D_E[n]$	$D_G[n]$
$r = 0.485$	$n_c = 3.0$ $\Delta n = 4.1$	$r = 0.325$	$n_c = 2.5$ $\Delta n = 2.9$

The fit with the Gaussian distribution underestimates the absorbance at low wavelengths in both cases. This means that it predicts fewer small conjugated segments than are in fact present in both the LB- and SC-PPV films. The exponential distribution produces a much better agreement with the experimental data over the entire frequency range, for both types of film. The rigidity parameter  $r$  of the exponential distribution is greater in the LB-PPV film than in the SC-PPV film. This is consistent with the expected more stretched nature of the chains in the LB film. The fit with the Gaussian distribution, on the other hand, produced a larger dispersion  $\Delta n$  in the LB film, which goes against the expectation of a higher degree of order in this system as compared with the SC film.

We end by noting that, since the experimental absorbance is in arbitrary units, the fit does not determine any constant pre-factor in  $\alpha_n(\omega)$  or in  $D[n]$ , such as the monomer transition dipole of Eq. (7), or the parameters  $A$  of Eq. (2) and  $N$  of Eq. (3).

#### 4 Conclusions

The fitting of well-resolved (FWHM  $\sim 65$  meV) absorbance spectra of spin coating and Langmuir-Blodgett films of PPV revealed that the conjugated segment distribution in these two types of films is very well characterized by an exponential distribution. The more stretched nature of the chains in the LB film manifests itself in a higher value of the rigidity parameter  $r$  of

the exponential distribution, Eq. (3), whose meaning is the probability of not breaking the conjugation between consecutive monomers.

Independent measurements of the absorption spectra of phenyl-based oligomers were used to obtain expressions for the length dependence of the energy gap, the line-broadening factor, the transition dipole and the Huang-Rhys factor of the oligomers. The analysis involved data from PPV copolymers [36,37], PPV oligomers [38-44], Thiophene-Benzene-Thiophene (TBT) oligomers [45-47] and polyfluorene (PFO) oligomers. We also performed DFT calculations for PPV oligomers. A side result that emerged from this analysis was the determination of a lower limit of about 10 repeat units for the maximum exciton length in PPV oligomers, in accord with Refs. [24,25].

### **Supporting Information.**

#### **Spectral weight of different electronic transitions in PPV oligomers**

In order to access the separate contribution of each electronic transition to the full absorbance spectra, we calculated the spectral weight of some transitions in PPV oligomers using the TDDFT/RKS/B3LYP methodology. Table SII summarizes our findings. We disregarded transitions with weight less than 1%. We conclude that more than 95% of the spectral weight in the absorbance spectrum of PPV oligomers is due to the contribution of the electronic-vibrational HOMO-LUMO transitions.

**Table SII.** Spectral weight of different electronic transitions in PPV oligomers.

<b>Repeat units</b>	<b>Electronic transition</b>	<b>Weight (%)</b>	<b>Energy (eV)</b>
---------------------	------------------------------	-------------------	--------------------