Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estudo Atomístico da Formação de Interfaces Orgânico-Inorgânico: Tiofenos sobre Óxido de Titânio

Marcelo Alves dos Santos

Orientadora: Profa. Dra. Marília Junqueira Caldas

Tese de doutoramento apresentada ao Instituto
de Física para a obtenção do título de Doutor
em Ciências.

Comissão examinadora:

Profa. Dra. Marília Junqueira Caldas (IFUSP)

Profa. Dra. Lucy Vitória Credidio Assali (IFUSP)

Prof. Dr. Luiz Alberto Cury (UFMG)

Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff (UNESP/Bauru)

Prof. Dr. Osvaldo Novais de Oliveira Junior (IFSC/USP)

São Paulo

2008

À minha esposa, Michele.

“Le véritable voyage de découverte ne consiste pas à chercher de nouveaux paysages, mais à avoir de nouveaux yeux.”

Marcel Proust - *À La Recherche du Temps Perdu*

Resumo

No estudo de sistemas híbridos orgânico-inorgânico, o uso de materiais como polímeros conjugados e óxidos de metal de transição tem despertado grande interesse. Em particular, destacam-se sistemas compostos de tiofenos e óxido de titânio, que encontram uma importante aplicação em células solares. Para um melhor entendimento da interação entre os dois sistemas, torna-se necessário conhecer a organização do polímero sobre o substrato inorgânico. Desse modo, investigamos neste trabalho a formação da interface entre oligômeros de tiofeno e a superfície (101) de TiO_2 -anatase utilizando um enfoque de multi-formalismo, que inclui simulações de dinâmica molecular clássica, e uma combinação de cálculos de primeiros princípios segundo Hartree-Fock e Teoria do Funcional da Densidade (DFT) para a determinação de propriedades estruturais e eletrônicas.

A deposição de oligômeros de tiofeno sobre TiO_2 , constituindo sistemas de milhares de átomos, foi simulada por meio de dinâmica molecular clássica. Como requisito do cálculo clássico para estes sistemas, realizamos a reparametrização do campo de forças Universal tanto para os oligômeros, cujas estruturas não são bem descritas pelos campos de força padrões, como para o cristal e a superfície de TiO_2 . Foi observada a formação de filmes desordenados e densos de quatertiofeno, com a presença de uma maioria de moléculas de orientação quase perpendicular em relação ao plano superficial. Na camada de interface também se encontram moléculas dispostas paralelamente ao substrato, aumentando o contato entre os sistemas orgânico e inorgânico. A deposição de oligômeros isolados de quatertiofeno e de hexatíofeno mostra ainda que as moléculas se dispõem paralelas à superfície, alinhadas segundo direções de periodicidade dos átomos da superfície.

Estudamos desta forma as propriedades eletrônicas de um sistema composto de politiofeno sobre TiO_2 , com o polímero paralelo à superfície e disposto na direção preferencial, através de um formalismo *ab initio* DFT. Apesar do tratamento DFT apresentar problemas conhecidos quanto à definição do *gap*, o que é mais relevante ainda no nosso caso de sistemas híbridos, os resultados revelam um deslocamento do topo da banda de valência do material orgânico em relação ao inorgânico. Isto possibilita o aprisionamento de um buraco no polímero, condição necessária para o uso deste tipo de sistema em células fotovoltaicas. Verifica-se ainda o acoplamento entre átomos de enxofre do politiofeno e de oxigênio do TiO_2 através da presença de um estado associado a uma densidade eletrônica que se estende do polímero à superfície. Nossos resultados indicam assim um bom acoplamento eletrônico da superfície (101) de TiO_2 -anatase com politiofenos.

Abstract

In the study of organic-inorganic hybrid systems, the use of materials such as conjugated polymers and transition metal oxides has attracted great interest. In particular, it is worth mentioning systems composed by thiophenes and titanium oxide, which have an important application in solar cells. For a better understanding of the interaction between these systems, it is necessary to know the polymer organization over the inorganic substrate. Therefore, we investigated in this work the formation of the interface between thiophene oligomers and the (101) surface of TiO_2 -anatase by means of a multi-formalism approach, which includes classical molecular dynamics simulations, and a combination of first principles calculations based on Hartree-Fock and Density Functional Theory (DFT) for structural and electronic properties.

The simulation of deposition of thiophene oligomers on TiO_2 , which demands systems with thousands of atoms, was performed by classical molecular dynamics. As a prerequisite for the classical calculation for these systems, we performed a re-parameterization of the Universal force field for the oligomers, whose structures are not well described by standard force fields, and for the TiO_2 bulk and surface. We observed the formation of disordered and dense quaterthiophene films, with presence of a majority of molecules oriented almost perpendicularly to the surface plane. In the first interfacial layer we find also molecules oriented parallel to the substrate, which increases the contact between the organic and the inorganic systems. The deposition of isolated quaterthiophene and sexithiophene oligomers resulted in molecules disposed parallel to the surface and aligned along directions of periodicity of the surface atoms.

We therefore studied the electronic properties of a system composed of polythiophene on TiO_2 , with the polymer parallel to the surface and oriented along a preferential direction, by means of DFT formalism. Although DFT treatments present known problems in the definition of the energy *gap*, even of more relevance in our case of hybrid systems, the results for the occupied states revealed a sizeable displacement of the top of the valence band of one system with respect to the other. The misalignment will prevent the passage of a hole from the polymer to the oxide, providing in this way the necessary condition for the use of this type of system in solar cells. It was also seen electronic coupling between sulfur atoms from polythiophene, and oxygen atoms from TiO_2 through the presence of a state associated with an electronic density extended from the polymer to the surface. Our results thus indicate there is good electronic coupling between the (101) surface of TiO_2 -anatase and polythiophenes.

Conteúdo

Introdução	iv
1 Formalismos Quânticos	1
1.1 Formalismo Hartree-Fock	3
1.1.1 Teoria do Orbital Molecular e Conjuntos de Funções de Base .	4
1.1.2 Teoria de Perturbação	10
1.1.3 Análises Populacionais de Mulliken e de Löwdin	13
1.1.4 Partição de Cargas de Hirshfeld	15
1.2 Teoria do Funcional da Densidade	17
1.3 Métodos DFT	20
1.3.1 Base de Ondas Planas	21
1.3.2 Base Aumentada	22
1.4 Dinâmica Molecular <i>ab initio</i> de Car-Parrinello	24
2 Formalismo Clássico	28
2.1 Campo de Forças UNIVERSAL	29
2.1.1 Energia Total do Modelo e Interações entre Átomos	30
2.1.2 Tratamento das Interações entre Átomos Não-Ligados	33
2.2 Método de Equilíbrio de Cargas	35
2.3 Otimização de Estruturas por Minimização de Energia	38
2.4 Dinâmica Molecular Clássica	40
2.4.1 Algoritmo de Integração	41

2.4.2	<i>Ensembles</i> Estatísticos	42
3	Superfície de TiO₂-Anatase: Resultados Quânticos	45
3.1	Estrutura do Cristal	46
3.2	Estrutura da Superfície	49
3.3	Propriedades Eletrônicas: Densidade de Estados de Valência	64
4	Tiofeno: Resultados Quânticos	72
4.1	Oligômeros: Monômero a Pentatieno	74
4.2	Cristal de Politieno	83
5	Campo de Força para Tiofenos e TiO₂: Reparametrização do UFF	90
5.1	Sistemas de TiO ₂ -Anatase	92
5.1.1	Cargas Atômicas do Cristal de TiO ₂	93
5.1.2	Parametrização da Estrutura do Cristal de TiO ₂	94
5.1.3	Superfície (101) de TiO ₂ -Anatase	99
5.1.4	Cargas de Hirshfeld de Fatias de TiO ₂ -Anatase	99
5.2	Protótipo de Parametrização de Polímeros Conjugados: Bifenil	103
5.3	Sistemas de Tiofeno: Primeira Visita	111
5.3.1	Parametrização com Cargas Padrão UFF	112
5.4	Sistemas de Tiofeno: Segunda Visita	120
5.4.1	Problemas no Método QEq	122
5.4.2	Reparametrização com Cargas de Hirshfeld	125
5.4.3	Cristais Moleculares: Bitieno e Quatertieno	133
5.4.4	Gás de Oligômeros de Tiofeno	135
6	Sistemas de Tiofeno/TiO₂	139
6.1	Deposição de Moléculas de α -T4	140
6.2	Estabilidade de Oligômeros de Tiofeno sobre a Superfície de TiO ₂	149
6.3	Estrutura Eletrônica do Sistema Tiofeno/TiO ₂	155

7	Conclusões	162
A	Parâmetros do Campo de Força UFFn	167

Introdução

Recentes avanços na ciência e tecnologia de materiais orgânicos levaram ao desenvolvimento de dispositivos que podem ser integrados em sistemas intrínsecos ou híbridos de modo a exibirem a combinação de diferentes funcionalidades. A partir destes materiais foram construídos dispositivos como células solares, células eletroquímicas, sensores, memórias orgânicas, diodos emissores de luz orgânicos (*organic light-emitting diodes*, OLEDs) [1, 2], transistores de efeito de campo orgânicos (*organic field-effect transistors*, OFETs) [3] e ainda os transistores emissores de luz orgânicos (*organic light-emitting transistors*, OLETs) [4] que combinam as características dos dois tipos de dispositivos anteriores. Suas aplicações se estendem por áreas bastante diversas passando por telecomunicações, tecnologia da informação, iluminação eficiente de estado sólido, optoeletrônica e fontes de geração de energia, por exemplo. Outras vantagens da aplicação de materiais orgânicos estão associadas à possibilidade de produção de dispositivos por meio de processos mais simples que os tradicionais (em temperaturas baixas e processamento de líquidos), com menor demanda de material, custo reduzido, uso em grandes áreas, baixo consumo de energia, leveza e flexibilidade [3, 5].

A pesquisa ligada ao desenvolvimento de novos materiais orgânicos ou ao seu aperfeiçoamento inclui aspectos teóricos e experimentais de propriedades de transporte de carga e física de dispositivos, além de detalhes relacionados à engenharia e arquitetura de tais sistemas. Nesse ponto, a compreensão de propriedades fundamentais é crucial para o esclarecimento das características destes dispositivos e sua eficiência. É interessante observar que em dispositivos formados por materi-

ais híbridos sua função é determinada pelas propriedades de cada componente e dos processos com origem na interface. Surgem então questões voltadas à injeção e transporte de cargas, defeitos, cristalinidade, mobilidade de portadores de carga, recombinação, separação de excitons, entre outras.

Dentre os materiais orgânicos e inorgânicos que têm atraído muita atenção nos últimos anos se encontram os tiofenos e o óxido de titânio. A eficiência de dispositivos baseados nestes dois materiais depende, dentre outros fatores, do contato superficial entre ambos, o que nos motiva a estudar neste trabalho a formação da interface composta por oligômeros de tiofeno e a superfície (101) de TiO_2 -anatase, e a interação entre os dois sistemas.

Os tiofenos constituem uma família importante de polímeros conjugados com aplicações potenciais em dispositivos optoeletrônicos. Os oligômeros e o polímero de tiofeno são formados pela ligação de átomos de carbono entre anéis aromáticos vizinhos e apresentam alternância entre ligações simples e duplas entre os átomos de carbono ao longo da cadeia, como exemplificado pela molécula de quatertiofeno (α -T4) mostrada na Figura 1.

Figura 1: Estrutura do oligômero de α -T4 (quatertiofeno).

As propriedades eletrônicas do politiofeno e dos oligômeros de tiofeno estão associadas à grande conjugação e deslocalização de elétrons π ao longo da cadeia, responsável pelo comportamento ótico não linear e pela condutividade eletrônica. A máxima extensão do estado deslocalizado pela cadeia da molécula ocorreria para a conformação coplanar dos anéis. Entretanto, a estrutura do polímero isolado exhibe anéis inclinados entre si com um ângulo de torção que depende do equilíbrio entre

a repulsão coulombiana entre os átomos de carga efetiva de mesmo sinal em anéis vizinhos, atração de van der Waals, e energia de deslocalização. Pelo uso de compostos de tiofeno substituídos, ou seja, aqueles com cadeias laterais adicionadas aos átomos de carbono dos anéis, o ângulo de torção pode ser alterado e, conseqüentemente, a mobilidade dos portadores de carga e o intervalo de energias proibidas (*gap* de energias) da molécula. Assim, o ângulo de torção entre anéis é considerado um parâmetro estrutural que influencia fortemente as propriedades eletrônicas.

Os estados associados aos orbitais HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) são separados por um intervalo de energias proibidas, o que caracteriza estes materiais como semicondutores. A condução de carga elétrica pela cadeia do polímero ocorre quando este está em um estado oxidado (correspondente a uma dopagem do tipo *p*) ou reduzido (dopagem do tipo *n*) e pode ser associada ao movimento de defeitos de conjugação ou de conformação carregados. Já foram medidas mobilidades de portadores de carga da ordem de 0,1 cm²/Vs [6, 7, 8], ainda que bem menores que as de semicondutores inorgânicos como Si ou Ge ($\sim 10^3$ cm²/Vs).

É importante notar que as características de transporte dependem fortemente do grau de ordenação das moléculas, e os polímeros orgânicos formam filmes em geral desordenados, devido à distribuição de diferentes comprimentos, defeitos tais como a presença de átomos de carbono *sp*³, entre outros fatores. Já para oligômeros, podem ser sintetizadas amostras com alto grau de pureza e de comprimentos de cadeia bem definidos [9], de modo que filmes finos ultrapuros podem ser preparados por deposição de evaporação, com grande ordenamento [10, 11]. Assim, verifica-se em filmes de oligômeros uma organização razoável, com moléculas dispostas em domínios policristalinos com um arranjo do tipo “espinha-de-peixe”.

Já o TiO₂ é um material semicondutor de *gap* de energias largo (3,2 eV) [12] cujas propriedades de superfícies têm garantido seu uso em várias aplicações tecnológicas, tais como células solares fotovoltaicas, fotocatálise, sensores de gás, entre outras [13]. Existem diferentes polimorfos, dentre os quais a anatase e o rutilo são os

mais comuns. A forma anatase, embora menos estável que o rutilo, é mais eficiente em várias aplicações. Torna-se importante a compreensão das propriedades de superfície, em particular, a dependência orientacional de processos de transferência de carga verificada por investigações teóricas [14, 15]. Estes estudos se concentram em superfícies como a (101), exibida por amostras naturais de TiO_2 -anatase, sendo bem estabelecido ser a de maior estabilidade para este polimorfo [16].

Experimentos com filmes finos de oligotiofenos preparados por deposição de vapor sobre substratos de óxidos - sílica (SiO_2) e safira (Al_2O_3) - já mostram dependência da organização das moléculas com o tamanho de suas cadeias, extensão de cobertura da superfície e temperatura do substrato. Como descrito por Egelhaaf e colaboradores [17], para a deposição com baixa cobertura da superfície, oligômeros curtos (até α -T4) têm grande difusão e tendem a se agrupar, enquanto oligômeros mais longos apresentam menor mobilidade e estão dispostos com seu eixo molecular paralelo à superfície. Entretanto, na região de cobertura de uma monocamada, ou seja, próximo à cobertura completa da superfície, os oligômeros tendem a se agregar com seus eixos próximos à direção normal à superfície do substrato. À medida que se aumenta a espessura da camada de oligotiofenos a ordem do filme é reduzida pela formação de domínios com diferentes orientações das moléculas. Quanto à temperatura do substrato, seu aumento permite que os oligômeros mais longos possam se rearranjar e adquirir uma disposição mais ordenada, mas faz com que a orientação dos mais curtos seja perturbada. Também verifica-se que à temperatura ambiente, a deposição das moléculas apresentam um máximo ordenamento somente para a primeira monocamada.

Outros experimentos foram realizados com deposição de vapor de oligotiofenos α -T5 sobre superfícies de TiO_2 -rutilo [18]. Sobre as superfícies (001), de TiO_2 tratado com “annealing” a temperaturas acima de 970 K, e (011), os oligômeros formam aglomerados e conseqüentemente não foram obtidos filmes ordenados. Já na superfície de TiO_2 -(001) sem a rugosidade introduzida pelo processo de “annealing”, as moléculas se agrupam com eixos perpendiculares ao plano da superfície e

o filme apresenta inicialmente um modo de crescimento camada-por-camada, até que a segunda monocamada esteja completa, seguido então da formação de ilhas nas camadas seguintes. O modo de crescimento é determinado principalmente pela interação de van der Waals e a anisotropia da molécula leva então ao modo de crescimento de camadas. Para estas deposições também é mostrada a melhoria da cristalinidade do filme com o aumento da temperatura do substrato, e que maiores taxas de deposição favorecem a agregação das moléculas dispostas com eixo perpendicular à superfície mesmo para superfícies muito rugosas.

Dentre as aplicações em que se destaca a combinação de oligotiofenos e óxido de titânio estão as células solares.

O desenvolvimento das células solares modernas data da década de 50 com o trabalho de Rappaport, Chapin e Pearson (veja artigos citados na Ref. [19]). Estas células empregam uma junção $p - n$ que estabelece uma barreira entre as regiões de condução de elétrons e buracos. Os elétrons e buracos criados pela absorção de luz no silício se difundem com mobilidades diferentes nos materiais n e p e são eventualmente coletados na junção. Hoje em dia, a eficiência na conversão de energia de células solares de silício está entre 15 e 20 %, mas sua produção ainda tem alto custo.

Mais recentemente foi divulgada pesquisa com células solares sensibilizadas por corantes (*Dye-Sensitized Solar Cells*, DSC) que permitiria uma produção com custo reduzido. O'Regan e Grätzel [20] e Nazeeruddin e colaboradores [21] conseguiram construir células solares eficientes baseadas em complexos de rutênio e eletrodos de filme fino de TiO_2 nanoporoso com eficiência de 7,1 a 10% na conversão de energia solar em eletricidade para irradiação padrão de 100 mW/cm^{-2} .

Embora se tenha conseguido conversão alta de energia para esta célula, a baixa disponibilidade destes complexos incentivou a pesquisa com outros tipos de materias, como os polímeros conjugados.

Dentre os polímeros desta classe encontram-se os tiofenos, que apresentam pico de absorção de luz ($\sim 500 \text{ nm}$) próximo ao comprimento de onda de máxima in-

tensidade do espectro solar e suas propriedades elétricas sofrem pouco efeito pela exposição à atmosfera. Em uma DSC, o polímero utilizado como corante tem um elétron promovido da banda HOMO para a LUMO pela absorção de um fóton, formando um éxciton. O elétron é então injetado na banda de condução do óxido devido à compatibilidade de energia entre este e o LUMO do polímero. Para este fim, os dois materiais devem ter suas bandas de condução e de valência alinhadas de modo a permitir a separação dos portadores de carga (Figura 2), que devem então ser coletados em eletrodos distintos. Assim, é gerada foto-corrente pela separação do par elétron-buraco.

Figura 2: Separação de portadores de carga (elétrons e buracos) dependente do alinhamento das bandas de condução (BC) e de valência (BV) na interface entre dois sistemas distintos.

Experimentos com células solares constituídas de TiO_2 e copolímero com tiofeno [22] sugerem que o alinhamento adequado das bandas de valência na interface dos dois sistemas (veja Figura 3) propicia a passagem de portadores de carga, o que se dá pela separação dos éxcitons gerados no filme polimérico, com injeção de elétrons no TiO_2 , enquanto buracos são deixados no polímero. Ainda com respeito a essa separação de portadores, em outro trabalho [23], no qual se utilizam experimentos de fotoluminescência para explicar o aumento na emissão no filme orgânico quando aplicado ao TiO_2 em comparação a um sistema com substrato de quartzo, verifica-se realmente na interface uma concentração de pólarons positivos (buracos), o que confirmaria a importância da interface, foco deste trabalho.

Passamos agora a uma breve descrição de como está organizado este trabalho.

Figura 3: Diagrama de níveis de energia para célula solar constituída de óxido de estanho e índio (ITO), óxido de titânio (TiO₂), polímero e metal. Os níveis HOMO e LUMO dos polímeros F8T2 (copolímero de bitiofeno e fluoreno) e PFB (copolímero de fenilenodiamina e fluoreno) são indicados por linhas sólidas e pontilhadas, respectivamente. Esta figura foi extraída da Ref. [22].

Nossa estratégia de pesquisa se baseia no uso de multi-formalismo com a aplicação de métodos clássicos ou quânticos apropriados à obtenção de propriedades específicas em cada etapa do estudo. O esquema mostrado na Figura 4 apresenta as etapas seguidas ao longo do desenvolvimento deste trabalho e os tipos de método (clássico ou quântico) utilizados.

Figura 4: Etapas de estudo dos sistemas de tiofeno e TiO₂ seguidas neste trabalho. Em cada etapa são indicados o tipo de método aplicado e as propriedades investigadas.

Empregamos inicialmente métodos quânticos, baseados nos formalismos de Hartree-Fock (HF) e da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), para estudarmos separadamente as propriedades eletrônicas e estruturais dos sistemas orgânico e inorgânico. Em particular, cálculos pelo método de HF, incluindo energia de correlação, foram utilizados para a estruturas de oligômeros de tiofeno isolados. Tais

resultados foram então utilizados como referência na parametrização de um campo de força que permitisse seu uso tanto para o tiofeno quanto para o óxido de titânio. A partir deste campo de força foram realizadas simulações de dinâmica molecular clássica de deposição dos oligômeros sobre o óxido e, com base nestes resultados, foi então escolhida a configuração para o sistema híbrido cujas propriedades eletrônicas de interface foram estudadas com método quântico.

Nos capítulos 1 e 2 introduzimos os formalismos quântico e clássico, respectivamente, que empregamos neste trabalho. As propriedades eletrônicas e estruturais de cada sistema isolado são analisadas nos capítulos 3 (TiO_2) e 4 (tiofenos). O procedimento e os motivos que nos levaram à parametrização do campo de forças Universal para os sistemas de tiofeno e TiO_2 - cristal e fatias com superfície (101) - são descritos no capítulo 5. O capítulo 6 apresenta os resultados buscados neste trabalho: o estudo da formação de filmes de tiofeno pela deposição de oligômeros (α -T4 ou α -T6) na superfície (101) de TiO_2 -anatase simulada com dinâmica molecular clássica, e a obtenção das propriedades eletrônicas de interface com cálculos *ab initio* para o sistema híbrido constituído por politiofeno e TiO_2 . Finalmente, no último capítulo apresentamos as conclusões obtidas a partir dos resultados deste trabalho e perspectivas de trabalhos futuros que complementaríamos os estudos que aqui iniciamos.

Capítulo 1

Formalismos Quânticos

Como descrito no capítulo anterior, utilizamos métodos quânticos de primeiros princípios para obter propriedades estruturais dos modelos adotados como referência para as parametrizações empíricas de dinâmica molecular clássica. Além disso, utilizamos os mesmos métodos também para propriedades eletrônicas, em casos especiais.

Neste capítulo são descritos os métodos, no formalismo de Hartree-Fock (HF) e da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), que utilizaremos. Para cada um dos métodos HF ou DFT é identificado o tipo de base de funções utilizado para a descrição da função de onda e densidade de carga. Em ambos os formalismos partimos de duas aproximações fundamentais, a primeira referente à separação da função de onda total em parte eletrônica e nuclear e a segunda à interação elétron-elétron.

Iniciando pela primeira, vemos que os estados estacionários de um sistema constituído por elétrons e núcleos são obtidos pela solução da equação de Schrödinger independente do tempo

$$\hat{H}^T(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) \Psi_n(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = E_n^T \Psi_n(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}), \quad (1.1)$$

onde a função de onda Ψ_n , associada ao autovalor de energia E_n^T , depende das

coordenadas espaciais de elétrons e núcleos, dadas por $\mathbf{r}_i$ e $\mathbf{R}_j$, respectivamente. O operador hamiltoniano $\hat{H}^T$ é escrito, em unidades atômicas (Hartree), como

$$\begin{aligned} \hat{H}^T = & \underbrace{-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\sum_j \frac{1}{2M_j} \nabla_{\mathbf{R}_j}^2}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\sum_{i,j} \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|}}_{\hat{V}_{Ne}} + \\ & + \underbrace{\sum_{i < i'} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i'}|}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_{j < j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|}}_{\hat{V}_{NN}} \end{aligned} \quad (1.2)$$

Os dois primeiros termos, $\hat{T}_e$ e $\hat{T}_N$, são normalmente associados à energia cinética dos elétrons e dos núcleos (de massa M_j), respectivamente. Os três termos seguintes descrevem a interação eletrostática entre núcleos (de número atômico Z_j) e elétrons ($\hat{V}_{Ne}$), dos elétrons entre si ($\hat{V}_{ee}$) e dos núcleos entre si ($\hat{V}_{NN}$).

Devido à maior massa dos núcleos comparada a dos elétrons, estes podem ajustar sua distribuição rapidamente à uma mudança de configuração dos núcleos. Em outras palavras, podemos desprezar o resultado da aplicação do operador $\hat{T}_e$ sobre as coordenadas nucleares. Já o operador $\hat{T}_N$ certamente atua sobre a parte da função de onda ligada às coordenadas eletrônicas e teremos assim termos acoplados (conhecidos como de acoplamento elétron-fônon). A chamada aproximação de Born-Oppenheimer consiste em desprezar os termos de acoplamento definindo um operador hamiltoniano eletrônico $\hat{H}$, que não inclui o termo $\hat{T}_N$, e o estado do sistema passa a ser encontrado pela equação

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi_n &\equiv [\hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} + \hat{V}_{NN}] \psi_n(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}) = \\ &= E_n(\{\mathbf{R}_j\}) \psi_n(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_j\}), \end{aligned} \quad (1.3)$$

onde os valores de energia $E_n(\{\mathbf{R}_j\})$, funções das coordenadas nucleares, constituem a superfície de energia potencial que determina o movimento dos núcleos. Esta aproximação é adotada amplamente, inclusive nos métodos aqui utilizados.

A determinação das posições de equilíbrio dos núcleos ou íons é possibilitada pelo cálculo das forças que atuam em cada um deles e pelos deslocamentos resultantes de modo que se encontre uma conformação de equilíbrio estático. Estas forças têm origem na distribuição eletrônica do sistema e podem ser calculadas de acordo com o teorema de Hellmann-Feynman. Segundo este teorema, para um hamiltoniano $\hat{H}(\{\lambda_i\})$ que depende de parâmetros $\{\lambda_i\}$, como é o caso das coordenadas iônicas $\mathbf{R}_i$, a derivada da energia em relação a λ_j pode ser calculada pelo valor esperado da derivada do hamiltoniano, ou seja,

$$\frac{\partial E(\{\lambda_i\})}{\partial \lambda_j} = \left\langle \Psi(\{\lambda_i\}) \left| \frac{\partial \hat{H}(\{\lambda_i\})}{\partial \lambda_j} \right| \Psi(\{\lambda_i\}) \right\rangle, \quad (1.4)$$

onde E é o autovalor de $\hat{H}$ associado ao auto-estado Ψ , todos dependentes de $\{\lambda_i\}$.

Assim, a força sobre o íon j é escrita como

$$\mathbf{F}_j = \nabla_{\mathbf{R}_j} E = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_j} \right| \Psi \right\rangle. \quad (1.5)$$

Este resultado é então utilizado em cálculos de otimização de estrutura baseados em métodos com os de HF e DFT, descritos a seguir.

Uma vez que as coordenadas nucleares surgem como parâmetros na eq. (1.3), nas seções a seguir omitiremos das notações para a função de onda ψ_n e para a energia E_n a dependência de $\{\mathbf{R}_j\}$.

1.1 Formalismo Hartree-Fock

O formalismo Hartree-Fock parte de uma suposição adicional, de que os elétrons são independentes, no sentido em que podemos separar também a função de onda eletrônica em uma função produto de funções de cada elétron (ou combinação de funções produto). A única restrição é a condição de Pauli respeitando a natureza fermiônica dos elétrons. Essa é uma aproximação fortíssima, que despreza

a correlação direta entre dois elétrons, mas que permite uma primeira descrição do sistema. Nos restringiremos a sua aplicação a sistemas de camada fechada, no qual todos os orbitais são preenchidos com dois elétrons, tratados com o método denominado HF restrito. O método de HF é perfeitamente geral, mas sua ampla difusão deu-se dentro da Teoria do Orbital Molecular [24] que descrevemos a seguir.

1.1.1 Teoria do Orbital Molecular e Conjuntos de Funções de Base

As funções de onda de um elétron, ponto de partida para a obtenção da função eletrônica total, são conhecidas como Orbitais Moleculares. As informações acerca do estado eletrônico i e do spin ξ de um elétron μ são obtidas de seu orbital molecular $\psi_i(\mu) \equiv \psi_i(\mathbf{r}_\mu)$, onde $\mathbf{r}_\mu = (x_\mu, y_\mu, z_\mu)$ são as coordenadas do elétron, e da função de onda de spin $\xi(\mu) = \alpha(\mu)$, para componente de spin $+1/2$, ou $\beta(\mu)$, para componente $-1/2$. A partir destas duas funções obtém-se o Spin-Orbital Molecular

$$\chi_i(\mu) = \psi_i(\mu) \xi(\mu), \quad (1.6)$$

correspondente à função de onda de um elétron.

A função de onda completa Ψ para um sistema de n elétrons é expressa por meio de um determinante de Slater com entradas dadas pelos spin-orbitais moleculares

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(1) & \chi_2(1) & \cdots & \chi_n(1) \\ \chi_1(2) & \chi_2(2) & \cdots & \chi_n(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(n) & \chi_2(n) & \cdots & \chi_n(n) \end{vmatrix}, \quad (1.7)$$

o que resulta em uma soma de produtos de spin-orbitais, que constitui uma função anti-simétrica com relação à troca de coordenadas de dois elétrons. A forma determinantal garante que cada orbital molecular possa ser ocupado por um único elétron

ou por dois elétrons com spins distintos, de acordo com o princípio de exclusão de Pauli.

Em particular, sistemas constituídos por um número par de elétrons n em seu estado fundamental podem ser representados por funções de onda de camada fechada. O determinante associado a tal sistema é escrito como

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{n}} \begin{vmatrix} \psi_1(1)\alpha(1) & \psi_1(1)\beta(1) & \psi_2(1)\alpha(1) & \dots & \psi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \psi_1(2)\alpha(2) & \psi_1(2)\beta(2) & \psi_2(2)\alpha(2) & \dots & \psi_{n/2}(2)\beta(2) \\ & & & \ddots & \\ \psi_1(n)\alpha(n) & \psi_1(n)\beta(n) & \psi_2(n)\alpha(n) & \dots & \psi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (1.8)$$

e mostra $n/2$ orbitais moleculares ocupados por pares de elétrons de spins α e β .

Cada orbital molecular pode ainda ser expresso como uma combinação linear, e a escolha é perfeitamente livre: qualquer base completa é aceitável, como por exemplo ondas planas.

O método de Hartree-Fock-Roothan [24] parte da escolha de bases locais, centradas em cada núcleo atômico, conhecida como Combinação Linear de Orbitais Atômicos:

$$\psi_i = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \phi_{\mu} \quad (1.9)$$

onde ϕ_{μ} são as funções de base. Assim, a procura das descrições completas dos orbitais moleculares ψ_i é reduzida à tarefa de se encontrar os coeficientes de expansão de cada orbital.

A escolha do tipo de orbital atômico ainda é ampla: a definição de funções de base associadas a cada átomo e que apresentam propriedades de simetria dos orbitais atômicos nos leva a funções do tipo gaussiano e combinações lineares de funções gaussianas, entre outras.

As funções atômicas do tipo gaussiano são expressas por potências de x , y e z multiplicadas por $\exp(\alpha r^2)$, onde a constante α determina a extensão radial da função. Como exemplo, são mostradas abaixo as funções normalizadas g_s , g_x e g_{xy} ,

com simetria angular encontrada nos orbitais atômicos do tipo s , p e d , respectivamente.

$$g_s(\alpha, \mathbf{r}) = (2\alpha/\pi)^{3/4} \exp(-\alpha r^2) \quad (1.10)$$

$$g_x(\alpha, \mathbf{r}) = (128\alpha^5/\pi^3)^{1/4} x \exp(-\alpha r^2) \quad (1.11)$$

$$g_{xy}(\alpha, \mathbf{r}) = (2048\alpha^7/\pi^3)^{1/4} xy \exp(-\alpha r^2) \quad (1.12)$$

Uma importante vantagem do uso de funções gaussianas está relacionada à possibilidade de avaliação explícita de suas integrais sem a necessidade de integração numérica.

Da mesma forma, cada função de base pode ser uma combinação linear de funções gaussianas. Uma função ϕ_μ pode ser expandida em termos de gaussianas de mesma simetria angular l :

$$\phi_\mu(r) = \sum_{i=1}^N d_{\mu l(i)} g_{l(i)}. \quad (1.13)$$

A função de base construída desta forma é denominada de gaussiana contraída. Cada termo da expansão, associado a um coeficiente $d_{\mu l(i)}$ fixo, é chamado de gaussiana primitiva e o número de termos N é o grau de contração da função de base.

Existem vários conjuntos de funções de base que diferem principalmente pelo número de funções e seu grau de contração. Em um conjunto de funções de base mínimo, o número de funções é igual ao de orbitais ocupados. Para se descrever melhor a região de elétrons de valência, pode-se designar a ela um número maior de funções por momento angular, o que nos leva aos conjuntos de funções de base estendidas do tipo *double-zeta*, que duplica o número de funções de valência, e *triple-zeta*, que triplica esta quantidade. Um conjunto *double-zeta* atribui aos átomos do segundo período (Li a Ne), por exemplo, uma função para o orbital atômico de caroço, ϕ_{1s} , e duas funções para cada orbital atômico de valência, ou seja, ϕ_{2s} , ϕ_{2p_x} , ϕ_{2p_y} , ϕ_{2p_z} , $\phi_{2s'}$, $\phi_{2p'_x}$, $\phi_{2p'_y}$ e $\phi_{2p'_z}$. O número de gaussianas na expansão de cada orbital é especificado pela nomenclatura da base, assim como em 3-21G, 6-31G (*double-zeta*) e 6-311G (*triple-zeta*), que são bases utilizadas neste trabalho. No conjunto 6-31G,

cada função de base associada a um orbital de caroço é expandida por seis gaussianas primitivas, em um dos conjuntos de orbitais de valência as expansões têm três gaussianas primitivas e no outro (duplicado) cada orbital é representado por apenas uma gaussiana. O número de gaussianas primitivas que compõem os orbitais de caroço e de valência para o conjunto 3-21G é determinado de maneira análoga a do 6-31G. Já o 6-311G, comparado ao 6-31G, apresenta mais um conjunto de orbitais de valência (como $\phi_{2s''}$, $\phi_{2p_x''}$, $\phi_{2p_y''}$ e $\phi_{2p_z''}$ para os elementos de Li a Ne, por exemplo), com uma gaussiana primitiva por orbital. Há também os conjuntos de funções de onda difusas e polarizadas. As funções difusas correspondem ao mesmo conjunto de orbitais de valência descrito por gaussianas que têm uma maior extensão no espaço. As funções polarizadas apresentam momento angular maior que o estritamente necessário para a descrição dos orbitais de cada átomo livre, o que dá maior flexibilidade variacional para a descrição da densidade eletrônica. O conjunto 6-31G(d,p) inclui, além das funções presentes no 6-31G, um conjunto de funções de valência difusas e outro de funções polarizadas, tais como ϕ_{d_0} , ϕ_{d_1} , $\phi_{d_{-1}}$, ϕ_{d_2} e $\phi_{d_{-2}}$ no caso dos elementos do segundo período.

Passemos agora à determinação da função de onda do sistema eletrônico, construída como um determinante de Slater, a partir do método variacional para se obter os coeficientes de expansão dos orbitais moleculares em uma determinada base.

Consideremos o funcional energia obtido de

$$E[\Psi] = \int d^3\mathbf{r}_1 \dots d^3\mathbf{r}_N \Psi^*(\{\mathbf{r}_i\}) \hat{H} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}), \quad (1.14)$$

onde Ψ é a função de onda anti-simétrica (1.7). O operador hamiltoniano $\hat{H}$ é dado por

$$\hat{H} = \sum_{\mu} \hat{h}(\mu) + \frac{1}{2} \sum_{\mu \neq \nu} \frac{1}{|\mathbf{r}_{\mu} - \mathbf{r}_{\nu}|} \quad (1.15)$$

e $\hat{h}(\mu)$ é o operador de uma partícula

$$\hat{h}(\mu) \equiv \hat{h}(\mathbf{r}_\mu) = -\frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_\mu}^2 - \sum_{\nu} \frac{Z_{\nu}}{|\mathbf{r}_\mu - \mathbf{R}_{\nu}|}, \quad (1.16)$$

composto por termos de energia cinética do elétron e da interação eletrostática com os núcleos. Para a função de onda exata do sistema de elétrons no estado fundamental Ψ_0 , o funcional energia assume seu valor mínimo dado pelo autovalor E_0 do hamiltoniano. Partindo da escolha do conjunto de base de funções que descreve os orbitais moleculares, podemos otimizar estes orbitais pela minimização de $E[\Psi]$ com respeito aos coeficientes de expansão, de modo a aproximar a função Ψ de Ψ_0 .

Em um sistema de camada fechada, com função de onda escrita na forma (1.8) e orbitais moleculares ψ_i expandidos por (1.9), a aplicação do método variacional leva às equações de Hartree-Fock-Roothaan para os coeficientes $c_{\mu i}$ ($1 \leq \mu \leq N$, $1 \leq i \leq n/2$):

$$\sum_{\nu=1}^N (F_{\mu\nu} - \epsilon_i S_{\mu\nu}) c_{\nu i} = 0, \quad (1.17)$$

onde ϵ_i são as energias de um elétron dos orbitais ψ_i . $S_{\mu\nu}$ são elementos da matriz $\mathbf{S}$ de superposição das funções de base ϕ_μ ,

$$S_{\mu\nu} = \int d^3\mathbf{r} \phi_\mu^*(\mathbf{r}) \phi_\nu(\mathbf{r}), \quad (1.18)$$

associados à condição de normalização dos orbitais ψ_i em termos de seus coeficientes de expansão, ou seja,

$$\int d^3\mathbf{r} \psi_\mu^*(\mathbf{r}) \psi_\nu(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} c_{\mu i}^* S_{\mu\nu} c_{\nu i} = 1. \quad (1.19)$$

$F_{\mu\nu}$ são os elementos de matriz do operador de Fock calculados por

$$F_{\mu\nu} = h_{\mu\nu} + \sum_{\lambda\sigma} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\lambda|\nu\sigma)]. \quad (1.20)$$

onde

$$h_{\mu\nu} = \int d^3\mathbf{r} \psi_\mu^*(\mathbf{r}) \hat{h}(\mathbf{r}) \psi_\nu(\mathbf{r}), \quad (1.21)$$

com o operador $\hat{h}(\mathbf{r})$ de um elétron movendo-se no campo dos núcleos definido por (1.16), e as integrais de dois elétrons $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ e $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ são dadas por

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\nu(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_\lambda^*(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2, \quad (1.22)$$

e

$$(\mu\lambda|\nu\sigma) = \int \phi_\mu^*(\mathbf{r}_1) \phi_\lambda(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|} \phi_\nu^*(\mathbf{r}_2) \phi_\sigma(\mathbf{r}_2) d^3\mathbf{r}_1 d^3\mathbf{r}_2. \quad (1.23)$$

Os termos de dois elétrons correspondem ao potencial direto ou de Hartree (1.22), e ao potencial de troca (1.23), que resulta da escolha da função de onda na forma de determinante de Slater. Não é incluída nenhuma forma de correlação eletrônica explícita.

Temos ainda os elementos $P_{\lambda\sigma}$ da matriz de população $\mathbf{P}$:

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_{i=1}^{n/2} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i}, \quad (1.24)$$

onde a soma se estende sobre os orbitais moleculares ocupados. Essa matriz se refere à ocupação dos orbitais atômicos λ , no elemento $P_{\lambda\lambda}$, e pode ser utilizada para definir a participação de cada orbital atômico e, por extensão, de cada átomo em um determinado orbital molecular, assim como será visto na seção 1.1.3.

As expressões acima mostram que os elementos $F_{\mu\nu}$ dependem dos coeficientes $c_{\nu i}$ que se pretende encontrar por meio das equações de Hartree-Fock-Roothan (1.17). Assim, estas equações devem ser resolvidas através de um procedimento iterativo. Esta técnica é chamada de campo auto-consistente (*Self Consistent Field*, SCF), uma vez que os orbitais moleculares são obtidos de seu próprio potencial efetivo.

A partir dos elementos de matriz (1.20), (1.21) e (1.24), obtidos no término do

cálculo Hartree-Fock, calcula-se a energia total por

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu, \nu=1}^N P_{\mu\nu} (F_{\mu\nu} + h_{\mu\nu}) + \sum_{j < j'} \frac{Z_j Z_{j'}}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_{j'}|}, \quad (1.25)$$

onde o último termo corresponde à energia de repulsão entre os núcleos.

Essa energia total ainda não leva em conta a correlação eletrônica, que pode ser estimada de diferentes maneiras. Neste trabalho, como estamos interessados apenas na caracterização precisa da geometria do estado fundamental do sistema, adotamos o método de inclusão conhecido como Møller-Plesset, que se trata de teoria de perturbação, como veremos na seção a seguir. Aqui utilizamos o formalismo de HF-MP2 para tratar dos sistemas “abertos” de tiofeno com o pacote Gaussian [25].

1.1.2 Teoria de Perturbação

A energia de correlação eletrônica é em geral uma parte pequena da energia total e pode ser normalmente calculada por teoria de perturbação, segundo a qual o hamiltoniano do sistema $\hat{H}$ é escrito como a soma de dois termos,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V}, \quad (1.26)$$

onde $\hat{H}_0$ é o hamiltoniano não perturbado, com autovalores $E_i^{(0)}$ e auto-estados $|\phi_i^{(0)}\rangle$ conhecidos, ou seja,

$$\hat{H}_0 |\phi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\phi_i^{(0)}\rangle, \quad (1.27)$$

e $\hat{V}$ é um operador de perturbação.

Na teoria de perturbação de Rayleigh-Schrödinger (TPRS) supõem-se que a eq. (1.27) seja resolvida exatamente. A energia e a auto-função do estado fundamental associadas a $\hat{H}$,

$$\hat{H} |\psi_0\rangle = E_0 |\psi_0\rangle, \quad (1.28)$$

são expressas como somas de contribuições que envolvem $\hat{V}$:

$$E_0 = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} + E_0^{(2)} + \dots \quad (1.29)$$

e

$$|\psi_0\rangle = |\phi_0^{(0)}\rangle + |\psi_0^{(1)}\rangle + |\psi_0^{(2)}\rangle + \dots \quad (1.30)$$

onde $E_0^{(j)}$ e $|\psi_0^{(j)}\rangle$, com $j \geq 1$, são correções de j -ésima ordem que satisfazem às condições

$$\langle \phi_0^{(0)} | \psi_0^{(j)} \rangle = 0. \quad (1.31)$$

Os termos de correção na energia são calculados por

$$E_0^{(1)} = \langle \phi_0^{(0)} | \hat{V} | \phi_0^{(0)} \rangle, \quad (1.32)$$

$$E_0^{(2)} = \langle \phi_0^{(0)} | \hat{V} | \psi_0^{(1)} \rangle, \quad (1.33)$$

$$E_0^{(3)} = \langle \phi_0^{(0)} | \hat{V} | \psi_0^{(2)} \rangle, \quad (1.34)$$

$\vdots$

$$E_0^{(n)} = \langle \phi_0^{(0)} | \hat{V} | \psi_0^{(n-1)} \rangle, \quad (1.35)$$

enquanto para a auto-função temos uma correção, por exemplo, de primeira ordem, dada pela expansão

$$|\psi_0^{(1)}\rangle = \sum_{i \neq 0} \frac{\langle \phi_i^{(0)} | \hat{V} | \phi_0^{(0)} \rangle}{(E_0^{(0)} - E_i^{(0)})} |\phi_i^{(0)}\rangle. \quad (1.36)$$

Em particular, utilizando (1.36) em (1.33), a correção de 2ª ordem na energia resulta

$$E_0^{(2)} = \sum_{i \neq 0} \frac{|\langle \phi_0^{(0)} | \hat{V} | \phi_i^{(0)} \rangle|^2}{E_0^{(0)} - E_i^{(0)}}. \quad (1.37)$$

Ao se utilizar a separação de Møller-Plesset para o hamiltoniano na TPRS obtém-se a chamada Teoria de Perturbação de Møller-Plesset (TPMP). Neste caso, o hamil-

toniano não perturbado é expresso pela soma de operadores de Fock,

$$\hat{H}_0 = \sum_{\mu=1}^N \hat{F}(\mu) = \sum_{\mu=1}^N \{ \hat{h}(\mu) + \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(\mu) - \hat{K}_j(\mu)] \}, \quad (1.38)$$

onde N é o número de elétrons, e a perturbação é obtida por

$$\hat{V} = \sum_{\mu=1}^N \left\{ \sum_{\nu>\mu} \frac{1}{r^{\mu\nu}} - \sum_{j=1}^N [\hat{J}_j(\mu) - \hat{K}_j(\mu)] \right\}, \quad (1.39)$$

de modo que $\hat{H}$ resulte na eq. (1.15). Devemos lembrar que o operador $\hat{F}$ está associado a spin-orbitais $|\psi_i\rangle$ e energias ϵ_i dados por

$$\hat{F}|\psi_i\rangle = \epsilon_i|\psi_i\rangle. \quad (1.40)$$

Assim, pela definição de $\hat{H}_0$, o estado de referência $|\Phi_0\rangle$, construído como uma função anti-simétrica de spin-orbitais $|\psi_i\rangle$ ocupados, com $1 \leq i \leq N$, é auto-estado de $\hat{H}_0$ com autovalor

$$E_0^{(0)} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i. \quad (1.41)$$

As demais auto-funções não perturbadas correspondem a estados $|\Phi_{ab\dots}^{rs\dots}\rangle$ em que se promove um ou mais elétrons associados a spins-orbitais $|\psi_a\rangle, |\psi_b\rangle, \dots$, presentes em $|\Phi_0\rangle$, para os spin-orbitais $|\psi_r\rangle, |\psi_s\rangle, \dots$, com $r, s > N$. A energia associada a $|\Phi_{ab\dots}^{rs\dots}\rangle$ é então obtida por

$$E_{ab\dots \rightarrow rs\dots}^{(0)} = E_0^{(0)} + \epsilon_r + \epsilon_s + \dots - \epsilon_a - \epsilon_b - \dots \quad (1.42)$$

A energia E_0 corrigida até a 1ª ordem,

$$E_0 \approx E_0^{(0)} + E_0^{(1)} = \sum_{i=1}^N \epsilon_i + \langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_0 \rangle. \quad (1.43)$$

coincide com a energia de Hartree-Fock E_{HF} para o estado fundamental, como

verificado pela aplicação de regras de Condon-Slater [26] para as integrais em $E_0^{(1)}$, e portanto ainda não apresenta os efeitos de correlação.

O cálculo de energia com a correção de 2ª ordem, é conhecido como Teoria de Perturbação de Møller-Plesset de Segunda Ordem (MP2) e fornece como resultado

$$E_0 \approx E_{HF} + E_0^{(2)}. \quad (1.44)$$

O termo $E_0^{(2)}$ obtido de (1.37), com $|\phi_i^{(0)}\rangle$ dadas pelas funções $|\Phi_0\rangle$ e $|\Phi_{ab...}^{rs...}\rangle$, se reduz a

$$E_0^{(2)} = \sum_{\substack{a < b \\ r < s}} \frac{|\langle \Phi_0 | \hat{V} | \Phi_{ab}^{rs} \rangle|^2}{\epsilon_r + \epsilon_s - \epsilon_a - \epsilon_b}, \quad (1.45)$$

onde há contribuição do estado de referência e daqueles com dupla substituição de spin-orbitais.

1.1.3 Análises Populacionais de Mulliken e de Löwdin

A divisão da densidade eletrônica em cargas parciais associadas a cada átomo possibilita obter uma descrição quantitativa a respeito de várias propriedades dos sistemas, como o caráter da ligação entre os átomos ou mesmo a reatividade química, por exemplo. A distribuição de cargas assim calculada pode ainda ser atribuída aos átomos de um modelo para complementar a parametrização de um campo de forças utilizado em simulações de dinâmica molecular.

Métodos de análise populacional como os de Mulliken [27] e de Löwdin [28, 29] fazem uso das matrizes de superposição $\mathbf{S} = [S_{\mu\nu}]$, eq. (1.18), e de população $\mathbf{P} = [P_{\mu\nu}]$, eq. (1.24), construídas a partir do produto interno de funções da base ϕ_μ e dos coeficientes $c_{\mu i}$ de expansão dos orbitais moleculares, eq. (1.9). A partir destes elementos pode-se obter a função densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$ como

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu, \nu=1}^N P_{\mu\nu} \phi_\mu \phi_\nu, \quad (1.46)$$

considerando funções de base reais, e sua normalização,

$$\int d^3\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu,\nu=1}^N P_{\mu\nu} S_{\mu\nu} = N, \quad (1.47)$$

fornece o número total de elétrons, que está portanto associado à soma de termos com a forma $P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}$. Cada termo diagonal, $P_{\mu\mu}S_{\mu\mu} = P_{\mu\mu}$, representa a população de elétrons associada diretamente a ϕ_μ , enquanto os termos fora da diagonal ($\mu \neq \nu$) podem ser combinados como

$$Q_{\mu\nu} = P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} + P_{\nu\mu}S_{\nu\mu} = 2P_{\mu\nu}S_{\mu\nu}, \quad (1.48)$$

onde $Q_{\mu\nu}$ é a chamada população de superposição entre ϕ_μ e ϕ_ν , que será partilhada igualmente entre estas duas funções de base. Assim, a população associada a um orbital ϕ_μ é definida como

$$q_\mu = P_{\mu\mu} + \sum_{\nu \neq \mu} P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} = \sum_{\nu} P_{\mu\nu}S_{\mu\nu} = [\mathbf{PS}]_{\mu\mu}, \quad (1.49)$$

onde utilizamos $S_{\mu\nu} = S_{\nu\mu}$, e a soma dos termos q_μ associados a um átomo fornece a população atômica.

Na análise populacional de Mulliken, as funções de base são normalizadas, mas não se exige que sejam ortogonais. Assim, são utilizadas as matrizes $\mathbf{S}$ e $\mathbf{P}$ sem transformações adicionais. Deve-se levar em consideração que a ausência da condição de ortogonalidade pode levar a população de um orbital, dada pela eq. (1.49), a assumir valores fora do intervalo entre 0 e 2. A população atômica de Mulliken é então obtida da eq. (1.49) como

$$q_A^M = \sum_{\mu \in A} [\mathbf{PS}]_{\mu\mu}. \quad (1.50)$$

Para a análise populacional de Löwdin, é determinada uma nova base de funções

ortonormais φ_μ por meio de uma transformação linear $\mathbf{S}^{-1/2}$ aplicada a ϕ_μ :

$$\varphi_\mu = \sum_{\alpha=1}^N \phi_\alpha \mathbf{S}_{\alpha\mu}^{-1/2}. \quad (1.51)$$

Como resultado, a matriz de superposição $\mathbf{S}'$ se reduz à identidade, ou seja, $\mathbf{S}' = \mathbf{1}$, e a matriz de população se torna $\mathbf{P}' = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{-1/2}$. Verifica-se também que a população de um orbital, dada pela eq. (1.49), passa a ser limitada corretamente. A substituição dos elementos de $\mathbf{P}'$ e $\mathbf{S}'$ na eq. (1.49) e a soma dos termos q'_μ associados a um átomo específico levam à população atômica de Löwdin

$$q_A^L = \sum_{\mu \in A} [\mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{P} \mathbf{S}^{-1/2}]_{\mu\mu}. \quad (1.52)$$

As populações atômicas das eq. (1.50) e (1.52) podem ainda ser relacionadas à carga atômica por

$$Q_A = Z_A - q_A, \quad (1.53)$$

onde Z_A corresponde à carga nuclear.

Deve-se observar ainda que as populações calculadas pelos dois métodos não fornecem um conjunto de valores único, mesmo com uma base completa. A distribuição de cargas obtida depende fortemente da base de funções adotada, sendo necessário o uso de funções centradas nos núcleos e de caráter atômico pronunciado para que se obtenha valores razoáveis.

Outro método de partição de cargas que não depende, em princípio, da representação da função de onda será apresentado na seção seguinte.

1.1.4 Partição de Cargas de Hirshfeld

O procedimento de partição de cargas proposto por Hirshfeld [30] baseia-se na densidade de carga total da molécula e não depende da representação da função de onda, o que permite seu cálculo por meio de métodos que utilizem bases de funções

localizadas ou mesmo de ondas planas, por exemplo, assim como implementados nos pacotes Gaussian [25] e ABINIT [31], respectivamente.

Para cada átomo constituinte da molécula é calculada inicialmente a densidade de carga eletrônica que este átomo teria se estivesse isolado, ou seja, aquela do átomo livre, $\rho_A^{livre}(\mathbf{r})$. Constrói-se então a densidade de uma proto-molécula, $\sum_{A'} \rho_{A'}^{livre}(\mathbf{r})$, simplesmente somando em cada ponto $\mathbf{r}$ as densidades “livres” para uma configuração dos núcleos igual à dos átomos ligados na molécula real. A partição de Hirshfeld estabelece que a fração $w_A(\mathbf{r})$ da densidade molecular que corresponde à densidade de carga associada a um determinado átomo ligado seja dada segundo a proporção verificada entre a densidade proto-molecular total e aquela do átomo livre correspondente:

$$w_A(\mathbf{r}) = \frac{\rho_A^{livre}(\mathbf{r})}{\sum_{A'} \rho_{A'}^{livre}(\mathbf{r})}. \quad (1.54)$$

A densidade associada ao átomo ligado A é então calculada como

$$\rho_A^{lig}(\mathbf{r}) = w_A(\mathbf{r}) \rho^{mol}(\mathbf{r}), \quad (1.55)$$

onde $\rho^{mol}(\mathbf{r})$ é a densidade molecular, e sua integral,

$$q_A = \int d^3\mathbf{r} \rho_A^{lig}(\mathbf{r}), \quad (1.56)$$

calculada em todo o espaço, corresponde à carga eletrônica associada a este átomo.

Finalmente, a carga efetiva de Hirshfeld para o átomo A é obtida por

$$Q_A = Z_A - q_A, \quad (1.57)$$

em unidade da carga do próton e . Essa maneira de associar cargas aos “átomos em moléculas” é também conhecida como “cargas dos acionistas” [30] uma vez que contabiliza, em cada ponto do espaço, através de $w_A(\mathbf{r})$, o quanto cada átomo poderia contribuir, e leva em conta regiões com $\rho^{mol}(\mathbf{r})$ quase nula (regiões intersticiais) e

regiões de alta densidade (ligações covalentes) com o mesmo critério.

1.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) permite, em princípio, o cálculo de propriedades de sistemas de muitos elétrons. Com esse fim é adotada a “densidade de carga” $\rho(\mathbf{r}) \equiv \rho(x, y, z)$ como a função básica que permite encontrar os estados associados a um sistema de N elétrons, substituindo a função de onda do sistema completo $\psi(\{\mathbf{r}_i\})$, o que reduz o número de variáveis espaciais de $3N$ para apenas três.

O passo inicial para o estabelecimento da DFT foi dado em 1964, quando Hohenberg e Kohn [32] provaram o seguinte teorema:

Seja $V_{ext}(\mathbf{r})$ um potencial arbitrário. Então são válidos:

1. Para um estado não degenerado $|\Psi\rangle$ do sistema, a menos de uma constante aditiva, $V_{ext}(\mathbf{r})$ é um funcional definido unicamente por $\rho(\mathbf{r})$.
2. Para um dado potencial externo $V_{ext}(\mathbf{r})$, a densidade correta $\rho(\mathbf{r})$ minimiza a energia verdadeira do estado fundamental E_0 , que é um funcional de $\rho(\mathbf{r})$, e vale

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (1.58)$$

onde $\tilde{\rho}$ é uma densidade qualquer.

Com a densidade $\rho(\mathbf{r})$ pode-se construir também o hamiltoniano do sistema. Todas as grandezas que podem ser derivadas de $\mathbf{H}$ também podem ser determinadas por $\rho(\mathbf{r})$, inclusive a energia total $E[\rho]$ como funcional da densidade eletrônica. Embora este teorema prove a existência do funcional energia $E[\rho]$ não se conhece sua expressão exata.

Em 1965, Kohn e Sham [33] formularam a DFT nos termos em que é conhecida e utilizada atualmente. A densidade de carga é, em princípio, obtida pela soma das

densidades de probabilidade associadas a cada orbital molecular ocupado:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i f_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.59)$$

onde os ϕ_i são também chamados de orbitais de Kohn-Sham, e f_i são os números de ocupação. Os orbitais de KS devem também definir um conjunto completo e ortonormal, ou seja, $\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij}$.

O funcional energia de Kohn-Sham pode ser expresso como

$$E^{KS}[\rho] = T[\{\phi_i\}] + \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_H(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) + E_{XC}[\rho]. \quad (1.60)$$

O primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons não-interagentes,

$$T[\{\phi_i\}] = \sum_i f_i \langle \phi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \phi_i \rangle, \quad (1.61)$$

e o segundo refere-se à energia de Hartree, ou seja, à energia eletrostática entre duas distribuições de carga, que interagem através do potencial de Hartree

$$V_H(\mathbf{r}) = \int d\mathbf{r}' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.62)$$

O terceiro termo está associado ao potencial externo obtido pela interação entre elétrons e núcleos, e dos núcleos entre si:

$$V_{ext}(\mathbf{r}) = V_{Ne} + V_{NN}. \quad (1.63)$$

O último termo, chamado de funcional de troca e correlação, está relacionado a efeitos de natureza exclusivamente quântica da interação elétron-elétron e leva em conta as contribuições de energia negligenciadas nos termos anteriores. Este fun-

cional pode ser escrito como

$$E_{XC}[\rho] = T[\rho] - T[\{\phi_i\}] + E_{ee}[\rho] - \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} V_H(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}). \quad (1.64)$$

onde $T[\rho]$ é a energia cinética total do sistema real e $E_{ee}[\rho]$ a energia exata de interação elétron-elétron.

A minimização do funcional $E^{KS}[\rho]$, através da variação dos orbitais de Kohn-Sham e da densidade $\rho(\mathbf{r})$, leva à equação de Kohn-Sham

$$H^{KS} \psi_i(\mathbf{r}) \equiv \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ef}(\mathbf{r}) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}), \quad (1.65)$$

onde ϵ_i são os auto-valores de KS associados ao hamiltoniano de uma partícula H^{KS} . A energia potencial efetiva V_{ef} corresponde à soma

$$V_{ef}(\mathbf{r}) = V_H(\mathbf{r}) + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}), \quad (1.66)$$

e leva em conta todas as interações de muitos-elétrons por meio do potencial de troca e correlação

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \frac{\partial E_{XC}[\rho]}{\partial \rho(\mathbf{r})}. \quad (1.67)$$

Os orbitais de KS obtidos pela solução da eq. (1.65) são utilizados para se determinar uma nova densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$, da qual depende o potencial efetivo V_{ef} . Assim, a equação de Kohn-Sham também deve ser resolvida por meio de um procedimento auto-consistente.

A inclusão de correlação é um dos principais problemas no formalismo DFT, e na realidade é resolvido parcialmente por parametrizações. A aproximação mais simples para o funcional de troca e correlação é a de densidade local (*Local Density Approximation*, LDA), segundo a qual a densidade de energia de troca e correlação em cada ponto do espaço é definida como aquela de um gás de elétrons livres uniforme com densidade igual à do sistema não-homogêneo neste ponto. Dentre os funcionais LDA

disponíveis podemos citar o construído pela parametrização de Perdew e Zunger [34] dos dados obtidos por Ceperley e Alder [35], que utilizaram método de Monte Carlo quântico para calcular a energia do gás uniforme correlacionado. Para sistemas que apresentam grande variação espacial da densidade, pode-se ainda utilizar funcionais de energia de troca e correlação que dependem não apenas da densidade $\rho(\mathbf{r})$ como de seu gradiente $\nabla\rho(\mathbf{r})$. Esta é a aproximação generalizada de gradientes (*Generalized Gradient Approximation*, GGA), implementada por funcionais como o de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE [36]), por exemplo.

1.3 Métodos DFT

Os métodos DFT utilizados neste trabalho apresentam diferentes estratégias para a descrição da densidade de carga a partir das quais se obtém as propriedades eletrônicas dos sistemas estudados. Duas das principais diferenças entre os métodos residem nas bases adotadas para a expansão das funções de onda, e no modo de tratamento dos elétrons de valência e de caroço.

A escolha das funções de base tem de seguir um compromisso entre completeza e eficiência. Nos concentraremos aqui em dois diferentes conjuntos de base: ondas planas, e um conjunto de base misto entre ondas planas e funções localizadas. Em ambos os casos, os métodos são desenvolvidos no espaço recíproco e não no espaço real ou direto. Estes métodos são muito úteis, uma vez que permitem o uso de uma base de ondas planas; com isso, transformamos integrais de grande custo computacional no espaço das coordenadas em somas no espaço recíproco, através de rotinas de transformada rápida de Fourier (*Fast Fourier Transform*, FFT). A seguir serão descritos brevemente conceitos básicos relacionados à descrição da densidade de carga segundo as duas abordagens.

1.3.1 Base de Ondas Planas

A base de ondas planas (OP) [37] apresenta várias características úteis: (i) Ondas planas tratam igualmente todas as regiões do espaço; (ii) Elas constituem um conjunto completo e ortogonal; (iii) A base de ondas planas é independente das coordenadas dos núcleos. Em particular, para sistemas periódicos a base de OP apresenta a vantagem adicional de ser inerentemente periódica. A completeza seria obtida somente se um número infinito de ondas planas fosse utilizado, mas por razões computacionais um conjunto finito (truncado) deve ser utilizado. Entretanto, a convergência para a completeza pode ser facilmente monitorada por meio de um número crescente de ondas planas até que as propriedades calculadas se tornem invariáveis com o aumento posterior do tamanho da base.

Uma característica especial da base de ondas planas é que o número de ondas planas não precisa ser especificado diretamente: ao se utilizar a representação da energia cinética do elétron livre no espaço recíproco $\hbar^2|\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2/2m$ (onde $\mathbf{k}$ é um vetor na primeira Zona de Brillouin (ZB) e $\mathbf{G}$ é um vetor da rede recíproca [38]), podemos especificar uma energia de corte a ser obedecida pela expansão de OP. A função de onda de uma partícula para cada banda n é escrita como

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{n\mathbf{k}\mathbf{G}} \exp[i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}], \quad (1.68)$$

e a densidade de carga correspondente por

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}(BZ)} \sum_n^{ocup} \sum_{\mathbf{G}', \mathbf{G}''} f_n c_{n\mathbf{k}\mathbf{G}'} c_{n\mathbf{k}\mathbf{G}''}^* \exp\{i[\mathbf{k} + (\mathbf{G}' - \mathbf{G}'')] \cdot \mathbf{r}\}. \quad (1.69)$$

Os estados n correspondem aos estados de um elétron ocupados, o número de termos na soma sobre $\mathbf{k}$ na primeira ZB é um dos parâmetros de convergência a ser verificado, e a soma sobre $\mathbf{G}$ é ditada pela energia de corte, independentemente das dimensões da célula.

Para se evitar o uso de um número excessivo de ondas planas e um tempo

de computação demasiado longo, pode-se adotar uma aproximação adicional que ainda permite a descrição apropriada das funções de onda e da densidade de carga para os elétrons de valência. Esta aproximação está relacionada ao comportamento nodal da função de onda nas proximidades do núcleo atômico que exige um número grande de ondas planas na expansão [35]. Na abordagem de “pseudopotencial”, este problema é evitado pela substituição do potencial de interação elétron-núcleo por um pseudopotencial, onde os elétrons de caroço e o núcleo são identificados como uma entidade efetiva, o que resulta em funções de onda de elétrons de valência sem os nós induzidos pela ortogonalização com os elétrons de caroço. Desta maneira, necessita-se de um número de ondas planas menor que aquele exigido para se descrever a função de onda real. A construção do pseudopotencial obedece a algumas restrições formais para garantir a reprodução da função de onda nas regiões fora do raio de caroço (que é da ordem de 0,7 Å para o átomo de carbono). A combinação de pseudopotenciais de primeiros princípios e DFT constitui a abordagem teórica mais amplamente difundida para o cálculo de energia total de sistemas periódicos e tem sido considerada o “modelo padrão” para sólidos [39]. Neste trabalho, utilizamos as implementações dos códigos ABINIT [40] e ESPRESSO [41] que empregam bases de ondas planas.

1.3.2 Base Aumentada

O método *Projector Augmented Wave* (PAW) [42] é um método *all electron* (AE), implementado no código CP-PAW com dinâmica molecular de Car-Parrinello [43] (que veremos adiante) para a determinação de propriedades estruturais e eletrônicas. Utiliza uma base constituída de ondas planas e funções localizadas que preservam a informação a respeito da estrutura nodal característica da função de onda nas regiões próximas aos núcleos. O método PAW faz uso da idéia de “augmentation” dos métodos de onda aumentada AE [44], empregados freqüentemente na física de estado sólido. Ela consiste de uma transformação linear que relaciona a função de

onda AE real Ψ_n a uma função de onda auxiliar $\tilde{\Psi}_n$ construída de modo a apresentar um comportamento mais apropriado a um tratamento numérico. A função de onda de valência AE é então escrita como uma soma de três termos:

$$\Psi_n(\mathbf{r}) = \tilde{\Psi}_n(\mathbf{r}) + \sum_i c_{in} \phi_i(\mathbf{r}) - \sum_i c_{in} \tilde{\phi}_i(\mathbf{r}). \quad (1.70)$$

O primeiro termo na eq. (1.70), $\tilde{\Psi}_n$, é uma função de onda suave que se estende sobre todo o espaço e é expandida em ondas planas. O segundo termo é uma expansão em ondas parciais da função de onda AE próxima aos átomos e o terceiro termo é uma expansão em ondas parciais da função de onda auxiliar. As ondas parciais ϕ_i são funções de onda localizadas obtidas da solução numérica da equação de Schrödinger, na versão escalar-relativística de Koelling e Harmon [45], para uma dada energia e potencial atômico AE. Para cada ϕ_i há um $\tilde{\phi}_i$ correspondente determinado por uma transformação linear, e ambas as funções são expressas como o produto de funções radiais por harmônicos esféricos, onde o índice i está associado ao sítio do átomo e o momento angular da onda parcial. Os coeficientes c_{in} são obtidos do produto escalar da função de onda auxiliar $\tilde{\Psi}_n$ e o projetor $\tilde{p}_i$ associado a $\tilde{\phi}_i$, ou seja, $\langle \tilde{p}_i | \tilde{\phi}_j \rangle = \delta_{ij}$.

A expansão em $\tilde{\phi}_i$ é igual a $\tilde{\Psi}_n(\mathbf{r})$ dentro de regiões de “augmentation” Ω_I , cada uma definida por uma esfera de raio dado por 3/4 do raio de covalência do átomo e centrada no sítio atômico, e igual à expansão em ϕ_i fora destas regiões. Isto é, ela coincide com o primeiro e segundo termos da eq. (1.70) em regiões onde suas expansões não proporcionam uma boa aproximação para a função de onda AE, devido ao uso de um conjunto limitado de ondas planas para $\tilde{\Psi}_n$ e ao comportamento de ϕ_i longe do núcleo. Assim, ao se subtrair estes termos na eq. (1.70), a função de onda AE de valência é determinada pelo comportamento da expansão em ϕ_i perto dos núcleos (dentro de Ω_I) e por $\tilde{\Psi}_n(\mathbf{r})$ na região de ligação (fora de Ω_I). Os elétrons de caroço são tratados segundo a aproximação de caroço congelado e o cálculo auto-consistente leva em consideração uma densidade de carga total que inclui a densidade fixa de estados de caroço.

Uma vez que a contribuição das ondas parciais para a função de onda leva em conta seu comportamento próximo aos núcleos, o método PAW pode (como os métodos de pseudopotenciais) usar um número de ondas planas menor que aquele necessário nos métodos que utilizam exclusivamente uma base de ondas planas, embora mantenha as vantagens do uso deste tipo de base, como discutido anteriormente. Por este motivo, a convergência da base pode ser conseguida com o uso de uma menor energia de corte de ondas planas para a expansão da função de onda.

A densidade de carga $\rho(\mathbf{r})$ no método PAW também é escrita como uma soma de três termos

$$\rho(\mathbf{r}) = \tilde{\rho}(\mathbf{r}) + \rho^1(\mathbf{r}) - \tilde{\rho}^1(\mathbf{r}). \quad (1.71)$$

$\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ é uma expansão em ondas planas da densidade de carga (análoga à eq. (1.69)), $\rho^1(\mathbf{r})$ e $\tilde{\rho}^1(\mathbf{r})$ são contribuições de um-centro para a densidade de carga expandida em ondas parciais.

A energia de corte de ondas planas para a função de onda é diretamente relacionada ao número de componentes na expansão de ondas planas da densidade de cargas, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$. Estes componentes têm a mesma forma escrita na eq. (1.69) e mostram um $|\mathbf{G}' - \mathbf{G}''|$ máximo igual ao dobro do valor apresentado pela expansão da função de onda. Isto pode ser associado a uma energia de corte efetiva para a densidade de carga (quatro vezes maior que aquela da função de onda). Para que o tempo de computação possa ser reduzido, um corte efetivo para a densidade pode ser empregado para truncar esta expansão para alguns sistemas.

1.4 Dinâmica Molecular *ab initio* de Car-Parrinello

O método proposto por Car e Parrinello [43] permite realizar simulações de dinâmica molecular *ab initio* admitindo-se como hipóteses a validade da mecânica clássica para a descrição do movimento dos íons e a aproximação de Born-Oppenheimer (BO) para separar as coordenadas eletrônicas das nucleares. O sistema de elétrons é tratado

por um método quântico que se utiliza da minimização de um funcional, como na Teoria do Funcional da Densidade (DFT).

No contexto da DFT, por exemplo, a abordagem da dinâmica molecular de Car e Parrinello (DMCP) consiste em considerar a minimização do funcional de Kohn-Sham como um problema de otimização a ser resolvido pela aplicação do conceito de aquecimento simulado. Desse modo, procede-se à minimização de uma determinada função com respeito a um conjunto de parâmetros $\{\beta\}$ que são obtidos da evolução temporal de um sistema e associados a sua temperatura. Para $T \rightarrow 0$ deve-se levar o sistema a um estado em que aquela função seja mínima.

Na DMCP, o funcional energia total deve ser minimizado em relação aos coeficientes de expansão dos orbitais de Kohn-Sham $\{\psi_i\}$ em uma determinada base, às posições iônicas $\{R_I\}$ e aos vínculos externos $\{\alpha_\nu\}$ impostos ao sistema. Estes parâmetros variacionais são considerados dependentes do tempo e são utilizados para a construção do Lagrangeano

$$\mathcal{L} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu f_i \int_{\Omega} d^3 \mathbf{r} |\dot{\psi}_i|^2 + \sum_{\nu} \frac{1}{2} \mu_{\nu} \dot{\alpha}_{\nu}^2 - E[\{\psi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, \{\alpha_{\nu}\}], \quad (1.72)$$

sujeito à condição

$$\int_{\Omega} d^3 \mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}, t) \psi_j(\mathbf{r}, t) = \delta_{ij}. \quad (1.73)$$

Na eq. (1.72), μ e μ_{ν} são massas fictícias associadas aos orbitais ψ_i e aos parâmetros de vínculo, e f_i os números de ocupação de ψ_i . O primeiro termo está associado à energia cinética dos núcleos, e os dois seguintes às energias cinéticas fictícias das funções de onda e dos parâmetros de vínculo. O último termo corresponde à energia potencial dependente das posições dos íons, das funções de onda e vínculos.

O Lagrangeano acima conduz a uma dinâmica dos parâmetros $\{\psi_i\}$, $\{R_I\}$, $\{\alpha_{\nu}\}$ através das equações de movimento

$$\mu \ddot{\psi}_i(\mathbf{r}, t) = -\partial E / \partial \psi_i^*(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{f_i} \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(\mathbf{r}, t) = H^{KS} \psi_k(\mathbf{r}, t) + \frac{1}{f_i} \sum_k \Lambda_{ik} \psi_k(\mathbf{r}, t), \quad (1.74)$$

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_{\mathbf{R}_I} E, \quad (1.75)$$

$$\mu_\nu \ddot{\alpha}_\nu = -\partial E / \partial \alpha_\nu. \quad (1.76)$$

onde Λ_{ik} são multiplicadores de Lagrange introduzidos para o vínculo com a normalização das funções de onda.

Estas equações nos permitem obter a evolução temporal das posições dos íons a partir da estrutura eletrônica, ao mesmo tempo em que são calculadas as funções de onda. Entretanto, devemos considerar que a dinâmica dos íons tem significado físico, enquanto a de $\{\psi_i\}$ e $\{\alpha_\nu\}$ é fictícia e considerada apenas como uma ferramenta para levar os orbitais ao estado fundamental.

A partir da eq. (1.72) pode ser definida uma energia cinética clássica

$$K = \sum_i \frac{1}{2} \mu \int_{\Omega} d^3 \mathbf{r} |\dot{\psi}|^2 + \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{R}_I^2 + \sum_{\nu} \frac{1}{2} \mu_{\nu} \dot{\alpha}_{\nu}^2, \quad (1.77)$$

cujo valor de equilíbrio $\langle K \rangle$ pode ser calculado através da média temporal ao longo das trajetórias obtidas pelas equações de movimento e relacionada à temperatura do sistema. Pela variação das velocidades $\{\dot{\psi}_i\}$, $\{\dot{R}_I\}$, $\{\dot{\alpha}_{\nu}\}$ a temperatura pode ser reduzida, de modo que para $T \rightarrow 0$ obtém-se o estado de equilíbrio com E mínimo. Assim, a energia cinética está relacionada ao afastamento do estado do sistema em relação àquele em que apresenta seu mínimo de energia total. Na situação de equilíbrio, temos $\ddot{\psi}_i = 0$ e a eq. (1.74) torna-se idêntica à equação de Kohn-Sham, a menos de uma transformação unitária, e os autovalores da matriz Λ coincidem com os auto-valores de KS dos orbitais ocupados. Nestas condições, o Lagrangeano (1.72) descreve um sistema físico real cujo ponto representativo no espaço de configurações está na superfície de BO.

Este procedimento é alternativo à resolução das equações de autovalores (1.65), que exige a diagonalização de matrizes que, mesmo facilitadas pelo uso de ondas planas, podem requerer uma grande demanda computacional. Por outro lado, a variação da “temperatura” da função de onda eletrônica pode representar um pro-

blema em um caso “metálico” (no sentido de existência de um intervalo de energia muito pequeno entre o último estado ocupado e o primeiro desocupado), pois a convergência pode ser extremamente difícil ou mesmo impossível, devido à troca constante de ocupação entre orbitais.

Capítulo 2

Formalismo Clássico

O estudo da deposição de oligômeros de tiofeno em uma superfície de TiO_2 apresenta particularidades que demandam o uso de simulações de dinâmica molecular clássica, como a construção de uma superfície de grande área, análise da distribuição das moléculas sobre a superfície e do modo como cada molécula se acomoda.

As principais vantagens da abordagem clássica, comparada aos métodos quânticos, estão relacionadas à possibilidade de manipulação de sistemas de grandes dimensões, incluindo o tratamento de efeitos termodinâmicos, a custo computacional muito menor. A determinação da estrutura de bandas e transferência de carga, por exemplo, que deve ser realizada através de cálculos de primeiros princípios aplicados a um sistema de dimensões reduzidas, pode então ser aplicada a modelos escolhidos criteriosamente, dentre os resultados do estudo clássico.

As simulações de dinâmica molecular clássica foram realizadas neste trabalho com o pacote Cerius² [46], que permite o uso de diferentes campos de força criados para a determinação da estrutura de diversas classes de moléculas e cristais, além de permitir - para alguns campos de força - a adequação a casos particulares de interesse.

A seguir serão apresentadas as características gerais do campo de forças Universal (UFF, do inglês *Universal Force Field*), utilizado aqui para o cálculo da superfície de energia potencial de moléculas e cristais, e do método de Equilíbrio de Cargas

(QEq, do inglês *Charge Equilibration*), que possibilita determinar as cargas atômicas. Também serão discutidos alguns princípios básicos subjacentes ao procedimento de otimização de estruturas por minimização de energia e, finalmente, de simulações de dinâmica molecular clássica.

2.1 Campo de Forças UNIVERSAL

O campo de forças UFF, proposto por Rappé e colaboradores [47], oferece um procedimento sistemático para se obter a parametrização de todos os elementos da tabela periódica para uso em simulações de dinâmica molecular. Os parâmetros são gerados através de regras gerais com base no elemento químico, sua hibridização e conectividade e estão associados a comprimentos e ângulos simples de ligação, ângulos e barreiras de torção, barreiras de inversão, à interação de van der Waals, e a cargas atômicas efetivas. O UFF também apresenta formas funcionais para as energias associadas a ângulos simples e de torção, o que permite uma descrição razoável para deslocamentos angulares de grande amplitude.

O UFF faz uso de *tipos de átomos* especificados não somente pelo elemento da tabela periódica que representam, mas também sua hibridização e conectividade com os demais átomos no modelo. Pode-se então diferenciar tipos de átomo de um mesmo elemento segundo as ligações que estes estabelecem com os átomos vizinhos. Cada tipo de átomo está associado a uma parametrização particular das interações entre átomos ligados ou não-ligados. Desse modo, a identificação de todos os átomos de um modelo, com os diferentes tipos de átomo do campo de forças, permite que seja construída a expressão de energia total, cuja minimização leva à estrutura otimizada do modelo.

Na parametrização padrão do UFF, os tipos de átomos que constituem um modelo e as ligações que formam entre si não são alterados durante simulações de dinâmica molecular e, portanto, não é possível prever reações entre compostos. O UFF é então classificado como um campo de forças não reativo.

Este campo de forças possibilita ainda a inclusão de novos tipos de átomo através da opção de campo aberto (*Open Force Field*, OFF) que utilizamos neste trabalho.

É conveniente que os tipos de átomo de um modelo sejam identificados pelo módulo OFF pela observação de um conjunto de regras. Este processo automático de etiquetamento torna-se necessário sobretudo quando se trabalha com sistemas constituídos por um grande número de átomos.

2.1.1 Energia Total do Modelo e Interações entre Átomos

A expressão da energia total E_T atribuída a um modelo é dada pela soma de termos de energia associados às interações entre átomos ligados (comprimentos de ligação, ângulos simples, ângulos de torsão e inversão) e àquelas entre átomos não-ligados (eletrostática e van der Waals):

$$E_T = \sum_{i,j} E_R(r_{ij}) + \sum_{i,j,k} E_\theta(\theta_{ijk}) + \sum_{i,j,k,l} E_\phi(\phi_{ijkl}) + \sum_{i,j,k,l} E_\omega(\omega_{ijkl}) + \sum_{i,j} E_{el}(r_{ij}) + \sum_{i,j} E_{vdW}(r_{ij}), \quad (2.1)$$

onde os índices i , j , k e l referem-se aos átomos do modelo. A seguir descrevemos a forma funcional utilizada neste trabalho para cada um dos principais termos de energia construídos a partir do UFF.

- A *energia de estiramento* E_R para interação entre dois átomos i e j ligados está associada à distância r_{ij} entre eles.

Na forma *harmônica*, este termo de energia é descrito por

$$E_R = \frac{1}{2} K_{ij} (r_{ij} - r_{0ij})^2, \quad (2.2)$$

com parâmetros K_{ij} (constante de força) e r_{0ij} (comprimento de equilíbrio).

- A *energia de ângulo simples* E_θ para interação entre três átomos i , j e k , com j ligado a i e k , está associada ao ângulo θ_{ijk} entre as orientações de

ij e jk . Há três formas funcionais para E_θ : *harmônica*, *coseno-harmônica* e *coseno-periódica*.

Na forma *harmônica*, a energia de ângulo simples é dada por

$$E_\theta = \frac{1}{2} K_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_{0ijk})^2, \quad (2.3)$$

com parâmetros K_{ijk} (constante de força) e θ_{0ijk} (ângulo de equilíbrio).

A forma *coseno-harmônica* é dada por

$$E_\theta = K_{ijk} [C_0 + C_1 \cos(\theta_{ijk}) + C_2 \cos(2\theta_{ijk})], \quad (2.4)$$

onde os coeficientes C_n são determinados através do ângulo de equilíbrio θ_{0ijk} como

$$C_2 = 1/(4 \sin^2 \theta_{0ijk}),$$

$$C_1 = -4 C_2 \cos \theta_{0ijk} \text{ e}$$

$$C_0 = C_2 (2 \cos^2 \theta_{0ijk} + 1).$$

Na forma *coseno-periódica*, a energia de ângulo simples é descrita pela função

$$E_\theta = \frac{K_{ijk}}{p^2} [1 - b(-1)^p \cos(p\theta)], \quad (2.5)$$

onde p é o período e $b (\pm 1)$ permite a troca entre mínimos e máximos da função.

- A *energia de torsão* E_ϕ para interação entre quatro átomos i , j , k e l , com ligações ij , jk e kl , está associada ao ângulo ϕ_{ijkl} entre os planos formados pelos átomos ijk e jkl . Há duas formas funcionais para E_ϕ : *diedral* e *diedral deslocada*.

Na forma *diedral*, a energia de torsão é dada por

$$E_\phi = \frac{1}{2} V_{ijkl} [1 - b \cos(n\phi_{0ijkl})], \quad (2.6)$$

e na *diedral deslocada*, têm-se

$$E_\phi = \frac{1}{2} V_{ijkl} [1 + \cos(n\phi_{ijkl} + \phi_{0ijkl})], \quad (2.7)$$

com parâmetros V_{ijkl} (amplitude da barreira de energia), $b = \pm 1$, n (periodicidade da função) e ϕ_{0ijkl} (deslocamento angular). Pode-se também combinar termos de energia de torsão com diferentes parâmetros para compor uma função de forma mais complexa.

- A *energia de inversão* ou de “*umbrella*” E_ω para interação fora do plano entre quatro átomos i , j , k e l está associada ao ângulo ω_{ijkl} entre a ligação il e o plano ijk . De acordo com o ângulo de equilíbrio ω_{0ijkl} , utilizam-se duas formas para a energia de inversão:

$$E_\omega = \frac{1}{2} \frac{K_{ijkl}}{\sin^2 \omega_{0ijkl}} (\cos \omega_{ijkl} - \cos \omega_{0ijkl})^2, \quad \text{para } \omega_{0ijkl} \neq 0, \quad (2.8)$$

e

$$E_\omega = K_{ijkl} (1 - \cos \omega_{ijkl}), \quad \text{para } \omega_{0ijkl} = 0, \quad (2.9)$$

com parâmetro K_{ijkl} (constante de força).

- A interação de *van der Waals* é descrita por um potencial de Lennard-Jones do tipo 6-12,

$$E_{vdW} = D_{ij} \left[-2 \left(\frac{r_{ij}}{r_{0ij}} \right)^6 + \left(\frac{r_{ij}}{r_{0ij}} \right)^{12} \right], \quad (2.10)$$

onde D_{ij} é a profundidade do poço de potencial e r_{0ij} é o comprimento de ligação de van der Waals.

- Calcula-se a *energia eletrostática* pela equação

$$E_{el} = 332,0637 \frac{Q_i Q_j}{\epsilon r_{ij}}, \quad (2.11)$$

onde Q_i e Q_j são cargas efetivas atribuídas aos átomos i e j , r_{ij} é a distância entre eles e ϵ é a constante dielétrica (adimensional). As cargas podem ser fixas ou determinadas por meio do método de Equilíbrio de Cargas (QEq) incluso no pacote Cerius², que descreveremos na próxima seção.

Nas equações descritas nesta seção, as constantes são para energias dadas em kcal/mol, distâncias em Å, ângulos em radianos e cargas em unidades da carga do próton (e).

2.1.2 Tratamento das Interações entre Átomos Não-Ligados

As interações eletrostática e de van der Waals, denominadas de interações entre átomos não-ligados, são calculadas para todos os pares de átomos que não são explicitamente excluídos pelo campo de forças. Geralmente, não se calculam estas energias para átomos ligados entre si e para átomos ligados a um outro átomo em comum, assim como foi adotado neste trabalho. Entre estes conjuntos de átomos, consideram-se os termos de energia de estiramento e de ângulo simples, vistos na seção anterior. Assim, as energias eletrostática e de van der Waals acabam por ser reservadas às interações entre átomos separados entre si por distâncias maiores que as encontradas entre átomos ligados. Contudo, a quantidade de termos que ainda devem ser calculados para as interações não-ligadas apresenta uma dependência quadrática com o número de átomos do sistema. Isto demanda um trabalho computacional bem maior que o necessário para se calcular os termos envolvendo átomos ligados, cujo aumento é linear em relação ao número de coordenadas internas. Assim, é comum se desprezar as interações não-ligadas para pares de átomos a partir de uma distância máxima ou de “corte”.

O módulo OFF do Cerius² dispõe de diferentes métodos e parâmetros que podem ser utilizados para o tratamento do cálculo das interações eletrostática e de van der Waals.

No método *direto*, calcula-se a interação não-ligada para átomos com separação menor que a estabelecida por uma distância de corte. Acima desta distância, a interação é ignorada. Entretanto, este tratamento pode causar descontinuidades na energia e em suas derivadas, o que perturba o processo de dinâmica molecular.

O método de *Spline* faz com que o potencial não-ligado seja multiplicado por uma função de transição ajustada por *spline* cúbico. Isto atenua a descontinuidade na energia de interação, seja na distância mínima como na máxima, definidas abaixo como r_{ON} e r_{OFF} :

$$S(r) = \frac{(r_{off}^2 - r^2)^2(r_{off}^2 + 2r^2 - 3r_{on}^2)}{(r_{off}^2 - r_{on}^2)^3}, \quad (2.12)$$

com $r_{on}^2 \leq r^2 \leq r_{off}^2$.

O método de *Ewald* [48, 49, 50] é utilizado para tratar a soma de Madelung decorrente da contabilização das interações de longo alcance entre átomos dispostos periodicamente. É baseado em procedimentos para a aceleração de convergência de somas dependentes de uma potência negativa m da distância, como é o caso das interações não-ligadas, em sistemas periódicos. Seja a soma

$$S_m = \frac{1}{2} \sum_{L,i,j} \frac{A_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}_L|^m}, \quad (2.13)$$

onde $\mathbf{r}_{ij}$ é o vetor distância entre os átomos i e j , e $\mathbf{R}_L$ é o vetor de translação da rede. A idéia principal deste método consiste em multiplicar S_m por uma função $\phi_m(r)$ de convergência rápida e somá-la ao produto de S_m por $(1-\phi_m(r))$, com $r=|\mathbf{r}_{ij} - \mathbf{R}_L|$. Obtém-se então um termo $S_m\phi_m(r)$ que converge rapidamente, enquanto ao segundo termo $S_m(1-\phi_m(r))$ pode-se aplicar a transformada de Fourier para se obter uma soma no espaço recíproco que converge mais rapidamente que no espaço real.

Deve-se enfatizar ainda que a escolha do tratamento das interações entre átomos não-ligados depende do tipo de sistema analisado e constitui um fator importante na determinação da acurácia e do tempo de cálculo empregado na avaliação da energia.

2.2 Método de Equilíbrio de Cargas

Na dinâmica molecular de sistemas constituídos por muitas moléculas ou de compostos de naturezas distintas, como o caso dos sistemas orgânico-inorgânico, as interações entre átomos não-ligados, ou seja, eletrostática e de van der Waals (vdW), desempenham um papel muito importante na organização que o sistema assume em diferentes temperaturas. Mesmo no caso de moléculas isoladas, estas interações têm influência direta sobre a conformação molecular, principalmente em sistemas “abertos”, nos quais a geometria resulta de um balanço entre diferentes efeitos que se originam da estrutura eletrônica, como a delocalização de elétrons π ao longo da cadeia nos polímeros conjugados, e da interação eletrostática ou de vdW entre átomos próximos não-ligados, como ocorre com a repulsão estérica entre átomos de hidrogênio. Em particular, a interação eletrostática depende da distribuição de cargas e assim torna-se necessário atribuir um conjunto de cargas a todos os átomos do modelo.

O método de Equilíbrio de Cargas (*Charge Equilibration*, QEq) proposto por Rappé e Goddard [51] permite determinar distribuições de cargas atômicas pontuais para uma classe ampla de sistemas, incluindo moléculas orgânicas, polímeros, semicondutores, moléculas de interesse biológico, entre outros. As cargas dependem do tipo de átomo e da geometria do sistema, e são calculadas, a partir dos valores experimentais de potenciais de ionização, afinidades eletrônicas e raios atômicos, para a maior parte dos átomos da tabela periódica ($1 \leq Z \leq 103$). Os valores das cargas em uma molécula também dependem do ambiente eletrostático no qual ela está inserida. Assim, pode-se ajustar periodicamente as cargas durante uma simulação de dinâmica molecular para que sua distribuição responda à mudanças no

ambiente.

O equilíbrio de cargas está relacionado à mudança na energia associada a cada átomo em função da carga que recebe ou doa e à interação eletrostática entre as cargas dos diferentes sítios. A seguir reproduzimos o procedimento utilizado no UFF, como descrito na Ref. [51]. Consideremos inicialmente, a energia de um átomo isolado em função de sua carga Q (em unidades de e), ou seja, $E_A(Q)$, tomando como referência o átomo neutro com energia $E_{A0} \equiv E_A(0)$. A energia atômica, escrita como uma expansão de Taylor truncada até segunda ordem,

$$E_A(Q) = E_{A0} + Q_A \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A0} + \frac{1}{2} Q_A^2 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A0}, \quad (2.14)$$

pode ser associada ao potencial de ionização (PI),

$$PI = E_A(+1) - E_{A0} = \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A0} + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A0}, \quad (2.15)$$

e à afinidade eletrônica (AE),

$$AE = E_{A0} - E_A(-1) = \left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A0} - \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A0}, \quad (2.16)$$

de modo que as derivadas de primeira e segunda ordens são dadas por

$$\left(\frac{\partial E}{\partial Q} \right)_{A0} = 1/2(PI + AE) = \chi_A^0 \quad (2.17)$$

e

$$\left(\frac{\partial^2 E}{\partial Q^2} \right)_{A0} = PI - AE = J_{AA}^0 = 1/2\eta_A^0. \quad (2.18)$$

O termo na eq. (2.17), associado à variação de energia para pequena mudança de carga no átomo neutro, corresponde à eletronegatividade χ_A^0 , enquanto o segundo termo, eq. (2.18), dado pela diferença entre PI e AE, é denominado *idempotencial*, J_{AA}^0 , referido também à *dureza* η_A^0 do átomo. O idempotencial, ou integral auto-coulombiana, pode ser associado ao aumento na energia de repulsão coulombiana

entre elétrons à medida que cada elétron é acrescentado ao átomo a partir de seu estado ionizado ($Q = +1$). Seu valor, grosso modo, é inversamente proporcional ao tamanho do átomo, de maneira que se pode definir um raio atômico característico R_A^0 por

$$R_A^0 = 14,4/J_{AA}^0, \quad (2.19)$$

com R_A^0 em Å e J_{AA}^0 em eV.

A energia do átomo isolado pode então ser escrita como

$$E_A(Q) = E_{A0} + \chi_A^0 Q_A + 1/2 J_{AA}^0 Q_A^2, \quad (2.20)$$

onde χ_A^0 e J_{AA}^0 são obtidos a partir de dados experimentais atômicos. Como o método QEq é utilizado para moléculas, os valores de PI e AE atômicos devem ainda ser corrigidos devido às interações de troca existentes no átomo, onde há elétrons com spins desemparelhados, mas não na molécula, que apresentam geralmente todos os spins emparelhados. A eq. (2.20) é considerada válida somente para o intervalo de cargas $[-Q', +Q']$ com limites correspondentes à situação em que a camada de valência está vazia ($-Q'$) e àquela em que está completamente preenchida ($+Q'$).

A energia eletrostática total de um sistema de N cargas é obtida da soma das energias atômicas (2.20) e da energia de interação eletrostática entre cargas:

$$E(Q_1, \dots, Q_N) = \sum_A (E_{A0} + \chi_A^0 Q_A + 1/2 Q_A^2 J_{AA}^0) + \sum_{A < B} Q_A Q_B J_{AB}, \quad (2.21)$$

onde $Q_A Q_B J_{AB}$ é a energia de interação entre as cargas Q_A e Q_B separadas por uma distância R_{AB} . O “potencial” J_{AB} assume a forma

$$J_{AB}(R_{AB}) = 14,4/R_{AB}, \quad (2.22)$$

para R_{AB} grande, e tende a um valor finito, dependente de J_{AA}^0 e J_{BB}^0 , para $R_{AB} \rightarrow 0$. Este comportamento de J_{AB} para pequena separação entre os átomos deve-se à

superposição das distribuições de carga reais dos átomos A e B , o que impõe uma correção de “blindagem” à eq. (2.22).

Podemos então definir um potencial químico atômico, associado à carga Q_A , da forma

$$\chi_A(Q_1, \dots, Q_N) = \frac{\partial E}{\partial Q_A} = \chi_A^0 + J_{AA}^0 Q_A + \sum_{B \neq A} J_{AB} Q_B. \quad (2.23)$$

A condição de equilíbrio é definida pelo equilíbrio do potencial químico para todos os átomos no sistema,

$$\chi_1 = \chi_2 = \dots = \chi_N, \quad (2.24)$$

e deve-se ainda impor que a carga total seja conservada,

$$Q_{tot} = \sum_{i=1}^N Q_i. \quad (2.25)$$

Este sistema de N equações permite obter um equilíbrio de cargas auto-consistente, em que as cargas atômicas em cada molécula dependem não apenas de sua geometria como também da distribuição das demais cargas presentes no sistema. É interessante notar ainda que nas eq. (2.24) não se faz distinção entre átomos ligados e não-ligados. É importante entretanto salientar que essa não distinção pode fazer com que ocorra transferência de carga através de grandes regiões de vácuo, o que limita o uso desse procedimento, como veremos adiante.

2.3 Otimização de Estruturas por Minimização de Energia

Informações sobre as estruturas de equilíbrio de moléculas e sólidos são obtidas do exame direto da superfície de energia potencial destes sistemas. As diferentes conformações que um sistema pode assumir correspondem a mínimos locais de energia da superfície, nos quais o conjunto de átomos se encontra em equilíbrio estático, ou

seja, é nula a resultante das forças internas aplicadas a cada átomo. A procura de tais pontos de equilíbrio na superfície requer a utilização de métodos que ajustem as coordenadas atômicas de um modelo, possivelmente submetido a vínculos externos, de modo a reduzir sua energia potencial.

Os algoritmos disponíveis para minimização de energia, como o *Steepest Descent* e o *Gradiente Conjugado*, apresentam diferentes estratégias para avaliar, a partir do ponto da superfície correspondente a uma estrutura inicial, a direção e a distância até um mínimo local e fazem uso de um processo iterativo. Em cada iteração, determina-se a direção de mudança das coordenadas $\mathbf{r}$ a partir do gradiente de energia potencial, $\nabla E(\mathbf{r})$.

No algoritmo *Steepest Descent*, as novas coordenadas obtidas por

$$\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_i + \alpha_i \nabla E(\mathbf{r}_i) \quad (2.26)$$

estão associadas a um mínimo de energia na curva definida pela direção do gradiente e pelo ponto $\mathbf{r}_i$. O fator α_i é obtido ao final da busca deste mínimo de energia pela avaliação da energia potencial em uma sucessão de passos intermediários entre $\mathbf{r}_i$ e $\mathbf{r}_{i+1}$. Ao se encontrar $\mathbf{r}_{i+1}$, muda-se a direção de busca por aquela do gradiente de energia neste ponto, que é ortogonal a $\nabla E(\mathbf{r}_i)$. Pode-se também truncar o número de buscas ao longo de uma mesma direção e, conseqüentemente, de avaliações de energia, o que possibilita encontrar o valor de energia mínima mais rapidamente. Devido à dependência exclusiva do *Steepest Descent* com o gradiente de energia, a convergência torna-se mais lenta na região em torno do mínimo, quando o gradiente se aproxima de zero. Entretanto, este é um método robusto para a minimização de energia, independentemente da forma da superfície de energia potencial ou da configuração inicial do sistema.

O algoritmo de *Gradiente Conjugado* se utiliza de um conjunto de direções conjugadas construídas para formar uma base completa do espaço da superfície de energia. A direção conjugada $\mathbf{h}_i$ depende do gradiente $\mathbf{g}_i \equiv \nabla E(\mathbf{r}_i)$ e da direção anterior $\mathbf{h}_{i-1}$

e assume a forma

$$\mathbf{h}_i = \mathbf{g}_i + \gamma_{i-1} \mathbf{h}_{i-1}, \quad (2.27)$$

onde $\gamma_{i-1} = \gamma_{i-1}(\mathbf{g}_i, \mathbf{g}_{i-1})$ é uma constante determinada por métodos apropriados [52], de modo que o gradiente $\mathbf{g}_i$ seja ortogonal aos demais $\mathbf{g}_j$, com $0 \leq j \leq i-1$. De maneira análoga a (2.26), as coordenadas calculadas na $(i+1)$ -ésima iteração são dadas por

$$\mathbf{r}_{i+1} = \mathbf{r}_i + \alpha_i \mathbf{h}_i, \quad (2.28)$$

onde α_i é obtido ao final da busca do mínimo de energia ao longo da direção $\mathbf{h}_i$. Para atingir a convergência de energia, deve-se utilizar este método para conformações próximas a um mínimo local, de modo que a superfície de energia potencial seja aproximadamente quadrática em relação às coordenadas. Nestas condições, a convergência é atingida após um número de iterações comparável ao de graus de liberdade do sistema.

Em geral, deve-se utilizar o método *Steepest Descent* para conformações bem distantes do equilíbrio, durante os passos iniciais da minimização de energia. No restante do procedimento, o algoritmo *Gradiente Conjugado* pode levar a uma otimização de estrutura mais rápida, com um menor número de iterações, ainda que em cada iteração se tenha de avaliar a energia com maior frequência que no primeiro método.

2.4 Dinâmica Molecular Clássica

Simulações de dinâmica molecular (DM) clássica constituem uma ferramenta poderosa para se investigar a evolução dinâmica de sistemas poliatômicos complexos em temperatura finita. A DM permite estudar o movimento e a mudança na estrutura de uma molécula ao longo da simulação, além das conformações resultantes da interação entre diferentes sistemas. O controle da temperatura e pressão permite criar *ensembles* estatísticos a partir dos quais calculam-se propriedades termodinâmicas.

Nestes cálculos, as equações de movimento clássicas são resolvidas levando em consideração a superfície de energia potencial do sistema descrita por um campo de forças. Assim, a principal vantagem da DM clássica, comparada com os métodos quânticos, está relacionada ao baixo custo computacional e, portanto, à possibilidade de tratar sistemas com um número muito grande de átomos a diferentes temperaturas.

2.4.1 Algoritmo de Integração

Na dinâmica molecular clássica resolve-se as equações de movimento de Newton

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \mathbf{a}_i(t) = m_i \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} \quad (2.29)$$

onde $\mathbf{F}_i$ é a força aplicada em um átomo i de massa m_i , enquanto $\mathbf{a}_i$ e $\mathbf{v}_i$ são sua aceleração e velocidade. Esta equação é reescrita em termos da energia potencial $V(\mathbf{r}_i)$ obtida do campo de forças e do vetor posição $\mathbf{r}_i$ como

$$-\frac{\partial V(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2}. \quad (2.30)$$

A equação diferencial ordinária (2.30) é resolvida numericamente pelo método de diferenças finitas, o que permite obter uma seqüência de valores para $\mathbf{r}_i$ e $\mathbf{v}_i$ em instantes discretos, separados por um passo temporal Δt , a partir de seus valores fornecidos em um instante inicial. Sua integração é realizada por meio de um integrador como o Verlet *leapfrog* utilizado pelo módulo de dinâmica molecular do Cerius². As principais vantagens dos métodos de Verlet referem-se à necessidade de uma única avaliação de energia por passo, uso de memória modesto e de um passo temporal relativamente longo. Entretanto, as posições e velocidades calculadas em cada passo estão associadas a instantes distintos, separados de metade do passo temporal, ou seja, de $\Delta t/2$.

Segundo o algoritmo de Verlet *leapfrog*, dados os valores da posição, velocidade

e aceleração nos instantes t , $t-\Delta t/2$ e t , respectivamente, calculam-se

$$\mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) = \mathbf{v}(t - \frac{1}{2}\Delta t) + \Delta t \mathbf{a}(t), \quad (2.31)$$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \Delta t \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t), \quad (2.32)$$

$$\mathbf{a}(t) = \frac{\mathbf{F}(t + \Delta t)}{m}, \quad (2.33)$$

onde $\mathbf{F}(t + \Delta t)$ é determinada por $-\partial V/\partial \mathbf{r}$ em $\mathbf{r}(t + \Delta t)$.

O valor do passo temporal deve ser escolhido de modo a manter a estabilidade e a acurácia do processo de integração. Valores demasiado grandes podem resultar na perda da conservação da energia total ao longo da simulação, enquanto valores pequenos podem aumentar desnecessariamente o tempo total de computação. Outra limitação nos valores do passo temporal é imposta pelos movimentos de maior frequência presentes no sistema. Em moléculas orgânicas, por exemplo, onde há um modo vibracional de estiramento da ligação C-H com frequência da ordem de 10^{14} Hz, é razoável utilizar-se de um passo temporal de integração entre 0,5 e 1 fs.

2.4.2 *Ensembles* Estatísticos

O estado termodinâmico de um sistema constituído por um número grande de elementos é determinado por variáveis macroscópicas, tais como temperatura, pressão e entalpia, e estas grandezas estão associadas ao comportamento dinâmico médio destes elementos e, portanto, a variáveis microscópicas dadas pelas suas posições e velocidades. Em um sistema de N partículas distribuídas no espaço tridimensional, seu estado microscópico é então definido por um conjunto de $3N$ componentes de coordenadas e $3N$ de velocidades que corresponde a um ponto no espaço de fases de dimensão $6N$, e a evolução temporal do estado do sistema neste espaço de fases forma sua trajetória. O conjunto de pontos no espaço de fases associado a um estado termodinâmico particular constitui um *ensemble* estatístico.

As simulações de DM são realizadas dentro de um *ensemble* definido por um conjunto de variáveis de estado fixas e permitem que propriedades estruturais, energéticas e dinâmicas sejam calculadas a partir das médias ou flutuações destas quantidades por todo o *ensemble*.

Os *ensembles* disponíveis no módulo de simulação dinâmica do pacote Cerius² utilizados neste trabalho foram:

- *Ensemble* Microcanônico (NVE): o número de partículas, o volume e a energia total são mantidos constantes. Este é um *ensemble* adiabático, no qual não há troca de energia com sistemas externos.
- *Ensemble* Canônico (NVT): o número de partículas, o volume e a temperatura são mantidos constantes. A temperatura é controlada por meio da troca de energia com um banho térmico. Para isso é utilizado um método como o de Nosé-Hoover [53].
- *Ensemble* Isobárico-Isotérmico (NPT): o número de partículas, a pressão e a temperatura são mantidos constantes. A pressão é controlada pela mudança do volume da célula unitária que contém o sistema de partículas através do método de Andersen [54].

Propriedades termodinâmicas de equilíbrio são obtidas do resultado de uma simulação de DM por meio de médias temporais de variáveis apropriadas. Sejam A uma variável dinâmica microscópica, expressa em termos de coordenadas q e quantidades de movimento p das partículas do sistema, e sua média temporal dada por

$$\langle A \rangle_{tempo} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T A(t) dt. \quad (2.34)$$

De acordo com a *hipótese ergódica*, a média temporal de um observável, considerando um intervalo de tempo longo para que o sistema possa visitar todas as configurações permitidas por seu estado termodinâmico, coincide com a média deste

observável tomada no *ensemble*, ou seja, em toda a região Ω do espaço de fases vinculada a este estado:

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \frac{1}{\Omega} \int_{\Omega} A(q_1, \dots, q_{3N}, p_1, \dots, p_{3N}) dq_1 \dots dq_{3N} dp_1 \dots dp_{3N}. \quad (2.35)$$

Desse modo, justifica-se a adoção de $\langle A \rangle_{tempo}$ para se determinar propriedades termodinâmicas mesmo em sistemas com um número reduzido de partículas. Devido ao tempo limitado das simulações e ao passo temporal discreto, o cálculo de $\langle A \rangle_{tempo}$ tem ainda de ser aproximado por

$$\langle A \rangle_{tempo} \approx \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M A(i), \quad (2.36)$$

onde M é o número de iterações realizadas. Para as simulações realizadas em nosso trabalho, por exemplo, escolhemos utilizar as configurações das M últimas iterações após se ter reconhecido que o sistema atingiu o equilíbrio termodinâmico.

Capítulo 3

Superfície de TiO_2 -Anatase: Resultados Quânticos

Neste capítulo apresentamos os resultados da relaxação da superfície (101) de TiO_2 -anatase em relação às posições dos átomos no cristal e seu efeito sobre a estrutura eletrônica. Para a simulação da superfície infinita com um método de condições periódicas de contorno nas três direções, tal como os adotados aqui, fazemos uso do chamado método de fatias, segundo o qual deve-se extrair do cristal infinito uma fatia que apresente superfícies paralelas com uma orientação específica e número finito de camadas.

Figura 3.1: Superfície infinita construída pelo método de fatias.

Nas direções paralelas a estas superfícies, a repetição da célula unitária que contém os átomos da fatia reproduz a periodicidade bidimensional da superfície infinita (Figura 3.1). Já na direção ortogonal à superfície surgem imagens da fatia que devem ser separadas por uma distância de “vácuo”, correspondente à região desocupada por átomos dentro da célula, para se reduzir a interação entre as fatias vizinhas. Além disso, deve-se ter uma fatia com número suficiente de camadas para que se possa chegar a uma descrição semelhante ao do volume do cristal (*bulk*) no interior da fatia ou o mais longe possível da superfície que será adotada como modelo da superfície real. Assim foram consideradas as fatias de TiO_2 constituídas de quatro a sete camadas para se verificar a convergência na estrutura com o aumento do número de camadas. Analisamos as propriedades eletrônicas das diferentes fatias e do cristal através de suas densidades de estados.

3.1 Estrutura do Cristal

O cristal de TiO_2 na forma cristalográfica anatase tem seus átomos dispostos em uma célula tetragonal com quatro átomos de titânio e oito de oxigênio (Figura 3.2). Cada átomo de titânio é circundado por seis vizinhos de oxigênio, que formam a estrutura de um octaedro distorcido. Há deslocamento dos átomos de oxigênio (O3 a O6) em relação a sua base equatorial paralela ao plano ab (Figura 3.2), e também diferença entre os comprimentos de ligação Ti-O apresentados pelos átomos da base (Ti1-O3 a Ti1-O6) e aqueles na direção dos ápices do octaedro (Ti1-O1 e Ti1-O2). Vemos que a simetria do cristal é relativamente baixa, o que impacta também o cálculo estrutural das diferentes superfícies.

Como dito acima, é um dos nossos objetivos obter a estrutura relaxada da superfície (101), e nesse caso é importante partir de uma definição de célula lateral (de superfície) compatível com aquela que seria obtida por relaxação total da estrutura na superfície extensa: esse passo é obtido ao realizarmos a otimização dos parâmetros de rede do cristal com o mesmo método utilizado para se relaxar a fatia.

Figura 3.2: Estrutura atômica e célula convencional do cristal de TiO_2 -anatase.

Os cálculos estruturais foram realizados com o método PAW, por incluir a contribuição dos estados de caroço na aproximação de caroço congelado. Neste caso, utilizamos a aproximação GGA (PBE [36]) para o funcional de troca e correlação. Consideramos como níveis de valência os orbitais $3s$, $3p$, $3d$ e $4s$ para os átomos de titânio e os orbitais $2s$ e $2p$ para os átomos de oxigênio. Foram utilizadas energias de corte da expansão em ondas planas de 40 Ry para as funções de onda e de 160 Ry para as densidades de carga. Quanto ao número de projetores por momento angular, foram utilizados dois s , dois p e dois d para os átomos de titânio e dois s , dois p e um d para os átomos de oxigênio. A amostragem da zona de Brillouin foi realizada com 256 pontos k ($8 \times 8 \times 4$) para o cristal na célula convencional.

A Figura 3.3 mostra a dependência da energia total do cristal de TiO_2 com os parâmetros de rede a (com $b = a$) e c da célula tetragonal. Para otimizar os parâmetros de rede foi necessário calcular inicialmente a energia total do cristal em uma célula com parâmetros experimentais, e então repetir o cálculo para uma rede de parâmetros (a, c) em torno dos valores experimentais para se determinar em que direção deve-se encontrar o mínimo de energia. Os gráficos mostram curvas da superfície de energia, na região entre $3,79 \text{ \AA} \leq a \leq 3,84 \text{ \AA}$ e $9,65 \text{ \AA} \leq c \leq 9,85 \text{ \AA}$, que se aproximam do mínimo de energia global.

Figura 3.3: Energia total do cristal de TiO_2 em função dos parâmetros de rede a e c , considerando $b=a$, obtida por cálculo com o método PAW.

Tabela 3.1: Parâmetros de rede (a , b , c) da célula tetragonal do cristal de TiO_2 -anatase, comprimentos de ligação Ti-O e ângulos Ti-O-Ti e O-Ti-O obtidos por cálculo *ab initio* com o método PAW. Os valores experimentais são mostrados para comparação.

	Exp. [55]		Exp. [56]	PAW/GGA
	(15 K)	(295 K)		
$a=b$ (Å)	3,78216(3)	3,78479(3)	3,785(1)	3,809
c (Å)	9,50226(12)	9,51237(12)	9,514(6)	9,743
Ti-O (ap.) (Å)	1,9322(1)	1,9338(1)	1,937(3)	1,952
Ti-O (eq.) (Å)	1,9788(4)	1,9799(5)	1,964(9)	2,009
Ti-O-Ti ($^\circ$)	101,85(1)	101,88(1)	102,4	102,6
O-Ti-O ($^\circ$)	156,30(2)	156,23(3)	155,3	154,8

Os valores dos parâmetros de rede ótimos do cristal de TiO_2 , obtidos por ajuste polinomial aos pontos dos gráficos, e comprimentos de ligação e ângulos entre átomos da estrutura otimizada encontram-se na Tabela 3.1 juntamente com os valores experimentais obtidos por Burdett e colaboradores [55] com difração de nêutrons em 15 K e 295 K, e por Cromer e Herrington [56] com difração de raios-X. De acordo com os resultados obtidos da relaxação da estrutura com o método PAW, cada átomo de titânio apresenta duas ligações de comprimento 2,009 Å (entre Ti1 e os átomos O1

e O2) e quatro ligações de 1,952 Å (entre Ti1 e os átomos O3 a O6). Em relação aos comprimentos de ligação determinados experimentalmente por difração de raios-X [56], por exemplo, os valores teóricos apresentam diferença relativa menor que 2,5%, o que também se reflete no maior valor dos parâmetros de rede obtidos pelo PAW com uso do funcional GGA. Estes resultados para o cristal de TiO_2 foram adotados como referência para a otimização estrutural dos modelos de superfície.

3.2 Estrutura da Superfície

A estrutura inicial de uma fatia de TiO_2 é determinada pela escolha do plano cristalográfico do cristal associado às superfícies da fatia, e pelo número de camadas atômicas na direção ortogonal a estas superfícies. Os parâmetros de rede da célula unitária ou convencional da fatia que definem o plano paralelo à superfície são definidos diretamente pelas dimensões da célula do cristal.

Figura 3.4: Orientação do plano (101) em relação aos eixos da célula convencional do cristal de TiO_2 -anatase.

A Figura 3.4 mostra o plano (101) interceptando as diagonais das faces *ac* opostas na célula tetragonal do cristal de TiO_2 . As arestas do retângulo formado pela intersecção deste plano com a célula do cristal determinam os parâmetros de rede $A = 3,809 \text{ \AA}$ e $B = 10,461 \text{ \AA}$ da célula convencional da fatia de TiO_2 que definem a periodicidade da superfície. O terceiro parâmetro de rede (C) é dado pela soma entre a largura da fatia, dependente do número de camadas, e a distância de vácuo que separa as imagens de fatias em células vizinhas devido à condição periódica de contorno.

Os cálculos de relaxação das fatias foram realizados com o método PAW com os mesmos parâmetros utilizamos com o cristal, exceto para a amostragem da zona de Brillouin realizada agora com 16 pontos k ($4 \times 4 \times 1$). Foram adotadas células unitárias monoclinicas com 24, 30, 36 e 42 átomos para as fatias de quatro, cinco, seis e sete camadas, respectivamente. Foi considerada uma região de vácuo de $\approx 11 \text{ \AA}$, distância equivalente à espessura de cerca de três camadas, para tornar desprezível o efeito da interação entre as fatias separadas na direção normal a suas superfícies. As posições atômicas iniciais são aquelas obtidas a partir da relaxação estrutural obtida para o cristal e a célula não é relaxada nas dimensões laterais para manter a simulação o mais próximo possível de uma superfície (e não de uma nanoestrutura).

Para verificar o número de camadas em que se dá a convergência da estrutura da superfície, as relaxações foram executadas de três modos distintos de acordo com a escolha da camada a ser fixada, assim como foi realizado por Hameeuw e colaboradores [57]:

- (a) CIF: relaxação com *camadas internas fixas* (uma camada fixa para fatias com número ímpar de camadas ou duas para fatias com número par de camadas);
- (b) CEF: relaxação com duas *camadas externas fixas* no lado “inferior” da fatia;
- (c) RC: *relaxação completa* da fatia.

Figura 3.5: Fatias de TiO_2 -anatase de (a) quatro e (b) cinco camadas com superfície (101).

As Figuras 3.5, 3.6 e 3.7 mostram as fatias de TiO_2 de quatro a sete camadas utilizadas nos cálculos *ab initio* para relaxação da superfície. Para diferenciar os átomos de uma fatia, eles serão designados pelo símbolo de seu elemento e por um índice cujos valores são ordenados segundo a distância do átomo à superfície superior. A designação dos átomos segue aquela adotada por Lazzeri e colaboradores [58]. As figuras mostram que a clivagem do TiO_2 faz surgir na superfície átomos de Ti e O com números de coordenação menores que os verificados no cristal: Ti1 (coordenação 5) e O1 (coordenação 2). Embora Ti2 e O2 também estejam na superfície, eles apresentam os números de coordenação do cristal, ou seja, 6 e 3, respectivamente, assim como os demais átomos no interior da fatia.

Figura 3.6: Fatia de TiO_2 -anatase de seis camadas com superfície (101).

Figura 3.7: Fatia de TiO_2 -anatase de sete camadas com superfície (101).

Tabela 3.2: Deslocamentos na direção $[10\bar{1}]$ dos átomos de titânio das fatias de quatro a sete camadas relaxadas de diferentes modos (CIF, CEF e RC) com o método PAW em relação a suas posições no cristal. Valores da literatura (Lazzeri e colaboradores [58]) foram incluídos para comparação.

Deslocamento na direção [101̄] (Å)													
	4 Camadas			5 Camadas			6 Camadas			7 Camadas			
Átomo	CIF	CEF	RC	CIF	CEF	RC	CIF	CEF	RC	CIF	CEF	RC	Ref. [58]
Ti1	-0,12	-0,04	0,05	0,00	0,07	0,04	-0,01	0,03	0,00	0,03	0,04	0,02	0,02
Ti2	0,00	0,09	0,19	0,13	0,21	0,18	0,13	0,17	0,13	0,16	0,18	0,16	0,17
Ti3	0,00	-0,05	0,01	-0,03	0,03	0,01	-0,03	0,00	-0,01	0,00	0,02	0,00	-0,04
Ti4	0,00	0,00	0,08	0,01	0,08	0,08	0,01	0,06	0,04	0,05	0,07	0,06	-
Ti5	0,00	0,00	-0,08	0,00	-0,01	-0,02	0,00	-0,02	-0,02	-0,02	0,00	-0,02	-
Ti6	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,01	0,02	0,00	0,01	0,02	0,00	0,03	0,02	-
Ti7	0,00	0,00	-0,19	-0,01	0,00	-0,08	0,00	-0,02	-0,02	0,00	0,00	-0,01	-
Ti8	0,12	0,00	-0,05	0,03	0,00	-0,01	0,00	-0,01	0,02	0,00	0,01	0,01	-
Ti9	-	-	-	-0,13	0,00	-0,18	-0,01	0,00	-0,04	0,00	0,00	-0,02	-
Ti10	-	-	-	0,00	0,00	-0,04	0,03	0,00	0,01	0,02	0,00	0,02	-
Ti11	-	-	-	-	-	-	-0,13	0,00	-0,13	-0,05	0,00	-0,06	-
Ti12	-	-	-	-	-	-	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
Ti13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,16	0,00	-0,16	-
Ti14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,03	0,00	-0,02	-

Tabela 3.3: Deslocamentos na direção $[10\bar{1}]$ dos átomos de oxigênio das fatias de quatro a sete camadas relaxadas de diferentes modos (CIF, CEF e RC) com o método PAW em relação a suas posições no cristal. Valores da literatura (Lazzeri e colaboradores [58]) foram incluídos para comparação.

Deslocamento na direção [101̄] (Å)													
4 Camadas				5 Camadas			6 Camadas			7 Camadas			
Átomo	CIF	CEF	RC	CIF	CEF	RC	CIF	CEF	RC	CIF	CEF	RC	Ref. [58]
O1	0,11	0,20	0,31	0,24	0,32	0,29	0,24	0,28	0,25	0,28	0,29	0,27	0,29
O2	0,04	0,10	0,19	0,14	0,21	0,18	0,14	0,17	0,14	0,17	0,18	0,17	0,16
O3	0,01	0,09	0,18	0,12	0,20	0,17	0,12	0,16	0,12	0,16	0,17	0,15	0,17
O4	0,06	0,11	0,18	0,14	0,21	0,18	0,14	0,17	0,14	0,17	0,19	0,17	0,15
O5	0,00	0,05	0,10	0,07	0,13	0,10	0,07	0,10	0,07	0,10	0,11	0,09	0,06
O6	0,00	0,00	0,04	0,01	0,06	0,05	0,01	0,04	0,02	0,04	0,06	0,04	-0,02
O7	0,00	0,01	0,07	0,03	0,09	0,07	0,03	0,06	0,04	0,06	0,08	0,06	-
O8	0,00	0,00	0,02	0,01	0,06	0,04	0,01	0,04	0,02	0,04	0,05	0,03	-
O9	0,00	0,00	-0,02	0,00	0,04	0,02	0,00	0,02	0,01	0,02	0,04	0,02	-
O10	0,00	0,00	-0,07	0,00	0,01	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	-
O11	0,00	0,00	-0,04	0,00	0,02	0,01	0,00	0,01	0,00	0,01	0,03	0,01	-
O12	0,00	0,00	-0,10	0,00	0,01	-0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,02	0,01	-
O13	-0,06	0,00	-0,18	-0,01	0,00	-0,04	0,00	0,00	-0,00	0,00	0,02	0,00	-
O14	-0,01	0,00	-0,18	-0,03	0,00	-0,07	0,00	-0,01	-0,00	0,00	0,01	0,00	-
O15	-0,04	0,00	-0,19	-0,01	0,00	-0,05	0,00	-0,01	-0,00	0,00	0,01	0,00	-
O16	-0,11	0,00	-0,31	-0,07	0,00	-0,10	0,00	-0,01	-0,01	0,00	0,01	0,00	-
O17	-	-	-	-0,14	0,00	-0,18	-0,01	0,00	-0,02	0,00	0,01	-0,01	-
O18	-	-	-	-0,12	0,00	-0,17	-0,03	0,00	-0,04	-0,01	0,00	-0,01	-
O19	-	-	-	-0,14	0,00	-0,18	-0,01	0,00	-0,02	0,00	0,01	-0,01	-
O20	-	-	-	-0,24	0,00	-0,29	-0,07	0,00	-0,07	-0,02	0,00	-0,02	-
O21	-	-	-	-	-	-	-0,14	0,00	-0,14	-0,04	0,00	-0,03	-
O22	-	-	-	-	-	-	-0,12	0,00	-0,12	-0,06	0,00	-0,06	-
O23	-	-	-	-	-	-	-0,14	0,00	-0,14	-0,04	0,00	-0,04	-
O24	-	-	-	-	-	-	-0,24	0,00	-0,25	-0,10	0,00	-0,09	-
O25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,17	0,00	-0,17	-
O26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,16	0,00	-0,15	-
O27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,17	0,00	-0,17	-
O28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,28	0,00	-0,27	-

Tabela 3.4: Deslocamentos na direção [101] dos átomos de titânio das fatias de quatro a sete camadas relaxadas de diferentes modos (CIF, CEF e RC) com o método PAW em relação a suas posições no cristal. Valores da literatura (Lazzeri e colaboradores [58]) foram incluídos para comparação.

Deslocamento na direção [101] (Å)													
	4 Camadas			5 Camadas			6 Camadas			7 Camadas			
Átomo	CIF	CEF	RC	CIF	CEF	RC	CIF	CEF	RC	CIF	CEF	RC	Ref. [58]
Ti1	-0,09	-0,13	-0,17	-0,14	-0,16	-0,16	-0,14	-0,15	-0,14	-0,15	-0,15	-0,15	-0,18
Ti2	0,14	0,18	0,19	0,18	0,18	0,19	0,18	0,18	0,19	0,19	0,18	0,19	0,20
Ti3	0,00	-0,06	-0,11	-0,06	-0,08	-0,10	-0,06	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08	-0,08	-0,14
Ti4	0,00	0,05	0,10	0,05	0,06	0,09	0,04	0,07	0,08	0,07	0,07	0,08	-
Ti5	0,00	0,00	-0,10	0,00	-0,03	-0,07	0,00	-0,04	-0,05	-0,03	-0,04	-0,04	-
Ti6	0,00	0,00	0,11	0,00	0,02	0,07	0,00	0,03	0,05	0,02	0,03	0,04	-
Ti7	-0,14	0,00	-0,19	-0,05	0,00	-0,09	0,00	-0,01	-0,05	0,00	-0,02	-0,03	-
Ti8	0,09	0,00	0,17	0,06	0,00	0,10	0,00	0,01	0,05	0,00	0,01	0,03	-
Ti9	-	-	-	-0,18	0,00	-0,19	-0,04	0,00	-0,08	-0,02	-0,01	-0,04	-
Ti10	-	-	-	0,14	0,00	0,16	0,06	0,00	0,08	0,03	0,00	0,04	-
Ti11	-	-	-	-	-	-	-0,18	0,00	-0,19	-0,07	0,00	-0,08	-
Ti12	-	-	-	-	-	-	0,14	0,00	0,14	0,08	0,00	0,08	-
Ti13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,19	0,00	-0,19	-
Ti14	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,15	0,00	0,15	-

Tabela 3.5: Deslocamentos na direção [101] dos átomos de oxigênio das fatias de quatro a sete camadas relaxadas de diferentes modos (CIF, CEF e RC) com o método PAW em relação a suas posições no cristal. Valores da literatura (Lazzeri e colaboradores [58]) foram incluídos para comparação.

Deslocamento na direção [101] (Å)													
4 Camadas				5 Camadas			6 Camadas			7 Camadas			
Átomo	CIF	CEF	RC	CIF	CEF	RC	CIF	CEF	RC	CIF	CEF	RC	Ref. [58]
O1	-0,02	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,01	-0,02
O2	0,26	0,24	0,21	0,23	0,22	0,22	0,23	0,22	0,23	0,23	0,22	0,23	0,19
O3	0,03	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,06
O4	-0,02	-0,04	-0,06	-0,04	-0,06	-0,05	-0,04	-0,05	-0,04	-0,05	-0,05	-0,05	-0,07
O5	0,00	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03	0,04
O6	0,00	-0,01	-0,03	-0,01	-0,02	-0,02	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-0,04
O7	0,00	0,01	0,02	0,01	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-
O8	0,00	-0,01	-0,03	-0,01	-0,02	-0,02	-0,01	-0,02	-0,01	-0,01	-0,02	-0,01	-
O9	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	-
O10	0,00	0,00	-0,02	0,00	-0,01	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
O11	0,00	0,00	0,03	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
O12	0,00	0,00	-0,03	0,00	0,00	-0,01	0,00	-0,01	-0,01	0,00	-0,01	0,00	-
O13	0,02	0,00	0,06	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	-
O14	-0,03	0,00	-0,05	-0,01	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
O15	-0,26	0,00	-0,21	0,01	0,00	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	-
O16	0,02	0,00	0,01	-0,03	0,00	-0,03	0,00	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,00	-
O17	-	-	-	0,04	0,00	0,05	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	-
O18	-	-	-	-0,05	0,00	-0,05	-0,01	0,00	-0,01	0,00	0,00	0,00	-
O19	-	-	-	-0,23	0,00	-0,22	0,01	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	-
O20	-	-	-	0,01	0,00	0,01	-0,03	0,00	-0,03	-0,01	0,00	-0,01	-
O21	-	-	-	-	-	-	0,04	0,00	0,04	0,01	0,00	0,01	-
O22	-	-	-	-	-	-	-0,05	0,00	-0,05	-0,01	0,00	-0,01	-
O23	-	-	-	-	-	-	-0,23	0,00	-0,23	0,01	0,00	0,01	-
O24	-	-	-	-	-	-	0,01	0,00	0,01	-0,03	0,00	-0,03	-
O25	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,05	0,00	0,05	-
O26	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,05	0,00	-0,05	-
O27	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-0,23	0,00	-0,23	-
O28	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,01	0,00	0,01	-

Os deslocamentos na direção $[10\bar{1}]$ dos átomos das fatias de quatro a sete camadas relaxadas em relação a suas posições no cristal são mostrados nas Tabelas 3.2 e 3.3, e os deslocamentos na direção $[101]$ estão nas Tabelas 3.4 e 3.5. Verificamos que os deslocamentos ocorrem principalmente no plano determinado por estas duas direções, e são menores que $0,01 \text{ \AA}$ na direção $[010]$. Os resultados obtidos neste trabalho foram comparados aos de Lazzeri e colaboradores [58], que consideram uma fatia de seis camadas, onde as posições de todos os átomos foram relaxadas com um método de pseudopotencial com base de ondas planas e aproximação GGA (PBE [36]) para o funcional de troca e correlação.

A superfície contém os átomos que apresentam os maiores deslocamentos em direção ao vácuo (Ti2 e O2, de número de coordenação completa). Já os átomos de número de coordenação menor (Ti1 e O1) apresentam deslocamentos bem distintos: Ti1 desloca-se para o interior da fatia devido à perda do átomo vizinho que existia no cristal, fazendo com que se aproxime de O4, enquanto o átomo O1 tem sua altura praticamente inalterada devido a deslocamentos em sentidos opostos dos átomos aos quais está ligado (Ti1 e Ti2). Verifica-se ainda que O3 e O4 também exibem deslocamentos em sentidos opostos, assim como os demais pares de átomos próximos entre si nas camadas inferiores, como O5 e O6, Ti3 e Ti4, por exemplo. Entretanto, os átomos de oxigênio se afastam um do outro e os de titânio se aproximam, e os valores destes deslocamentos decrescem à medida que se passa das camadas superiores para aquelas no interior da fatia. Com este deslocamento conjugado entre pares de átomos, os planos médios de cada camada são mantidos em posições bastante próximas às aquelas encontradas no cristal.

A superfície da fatia de 4 camadas, relaxada de acordo com qualquer dos três modos CIF, CEF ou RC, apresenta as maiores discrepâncias em relação aos deslocamentos atômicos nas camadas livres das fatias maiores, principalmente ao longo da direção $[10\bar{1}]$. As diferenças são maiores quando se faz uso de CIF, em que se permite apenas a uma camada superior e uma inferior relaxarem, seguida da relaxação com CEF, na qual há duas camadas superiores livres. Já a fatia de 4 camadas comple-

tamente relaxada tem deslocamentos maiores, mas próximos, daqueles das demais fatias.

Comparando para uma mesma fatia os resultados obtidos com os três modos de relaxação, percebe-se que é na fatia de sete camadas que os deslocamentos para um determinado átomo das duas camadas superiores livres são mais coerentes entre si, ou seja, há um número suficiente de camadas para que os deslocamentos tenham pouca dependência com respeito ao modo de relaxação. Entretanto, quando se consideram os deslocamentos na direção $[101]$ dos átomos de oxigênio O1 a O12 e dos átomos de titânio Ti1 a Ti4 das fatias de cinco a sete camadas também se verificam pequenas diferenças entre seus valores (máximo de 0,01 Å para oxigênio e de 0,02 Å para titânio). São os deslocamentos na direção paralela à superfície que diferenciam os modos de relaxação e permitem determinar a convergência dos valores de deslocamento em função do número de camadas da fatia. As fatias de cinco e seis camadas com CIF apresentam deslocamentos idênticos na direção $[10\bar{1}]$, devido ao mesmo número de camadas livres em ambas as fatias, e, portanto, não permitiriam confirmar se houve convergência dos resultados para a de sete camadas. Com a relaxação completa, notam-se grandes variações entre os deslocamentos nas fatias de cinco e seis camadas, mas na de sete camadas os valores permanecem próximos à média daqueles encontrados nas duas fatias anteriores. Finalmente, o comportamento dos deslocamentos atômicos nas fatias relaxadas com CEF parece ser o mais próximo de uma dependência monotônica com o número de camadas (entre cinco a sete). Neste caso, se poderia afirmar que a fatia de seis camadas já apresenta um número suficiente de camadas livres acima daquelas fixas com a estrutura do cristal, visto que os deslocamentos dos átomos próximos à superfície não diferem significativamente daqueles da maior fatia.

Verificamos que os deslocamentos atômicos obtidos neste trabalho estão em ótimo acordo com aqueles de Lazzeri e colaboradores [58], embora os átomos O6 tenham pequenos deslocamentos em sentidos opostos na direção $[10\bar{1}]$. A maior semelhança entre os resultados se dá para a fatia de seis camadas relaxada com CIF e a de sete

camadas (independentemente do modo de relaxação). Deve-se observar ainda que a fatia de seis camadas relaxada completamente, ou seja, assim como realizado na Ref [58], apresenta menores deslocamentos para O1 a O5.

Tabela 3.6: Expansão nos comprimentos de ligação entre átomos de fatias de TiO_2 relaxadas de modos distintos (CIF, CEF e RC). São mostrados os resultados dos cálculos das fatias com quatro e cinco camadas obtidos com o método PAW, e valores da literatura (Lazzeri e colaboradores [58]).

Expansão dos comprimentos de ligação (%)							
Ligação	4 Camadas			5 Camadas			Ref. [58]
	CIF	CEF	RC	CIF	CEF	RC	
Ti1-O1 ^a	-9,2	-8,6	-8,3	-8,6	-8,5	-8,4	-8,6
Ti1-O2 ^b	+2,1	+2,0	+2,0	+2,0	+2,0	+2,0	+2,0
Ti1-O3 ^a	+3,9	+3,2	+2,8	+3,2	+3,0	+2,9	+3,3
Ti1-O4 ^b	-7,9	-8,3	-8,2	-8,2	-8,2	-8,3	-8,4
Ti2-O1 ^b	-2,9	-4,2	-4,8	-4,2	-4,4	-4,6	-5,0
Ti2-O2 ^a	+0,9	+0,5	+0,3	+0,4	+0,4	+0,4	+0,3
Ti2-O3 ^b	-0,3	-0,3	-0,2	-0,3	-0,3	-0,2	-0,3
Ti2-O4 ^a	+5,8	+5,6	+4,9	+5,4	+5,1	+5,1	+5,1
Ti2-O5 ^b	+6,9	+8,0	+8,7	+8,2	+8,4	+8,6	+8,7
Ti3-O4 ^b	-0,5	+2,5	+4,3	+2,5	+3,2	+3,7	+5,2
Ti3-O5 ^a	-	-2,6	-1,3	-2,8	-2,5	-1,6	-1,2
Ti3-O6 ^b	-	+0,3	+0,1	+0,3	+0,2	+0,2	0,0
Ti3-O7 ^a	-	+1,7	+0,7	+1,8	+1,4	+0,9	-
Ti3-O8 ^b	-	-3,5	-3,9	-3,4	-3,6	-3,9	-
Ti4-O5 ^b	-	+0,8	-2,3	+0,9	-0,1	-1,5	-
Ti4-O6 ^a	-	-0,8	-0,2	-0,8	-0,7	-0,4	-
Ti4-O7 ^b	-	-0,3	-0,1	-0,3	-0,3	-0,2	-
Ti4-O8 ^a	-	+1,2	-0,3	+1,0	+0,7	+0,3	-
Ti4-O9 ^b	-	+2,3	+4,8	+2,5	+3,1	+4,0	-
Ti5-O8 ^b	-	-0,3	-	-0,3	+1,2	+3,0	-
Ti5-O9 ^a	-	-	-	-	-1,2	-0,4	-
Ti5-O10 ^b	-	-	-	-	+0,1	0,0	-
Ti5-O11 ^a	-	-	-	-	+0,7	+0,1	-
Ti5-O12 ^b	-	-	-	-	-1,7	-2,5	-
Ti6-O9 ^b	-	-	-	-	+0,3	-	-
Ti6-O10 ^a	-	-	-	-	-0,4	-	-
Ti6-O11 ^b	-	-	-	-	-0,2	-	-
Ti6-O12 ^a	-	-	-	-	+0,4	-	-
Ti6-O13 ^b	-	-	-	-	+1,2	-	-
Ti7-O12 ^b	-	-	-	-	-0,1	-	-

Comprimentos de ligação no cristal:

(a) 2,009 Å (PAW) e 2,002 Å (Ref. [58]),

(b) 1,952 Å (PAW) e 1,942 Å (Ref. [58]).

Tabela 3.7: Expansão nos comprimentos de ligação entre átomos de fatias de TiO_2 relaxadas de modos distintos (CIF, CEF e RC). São mostrados os resultados dos cálculos das fatias com seis e sete camadas obtidos com o método PAW, e valores da literatura (Lazzeri e colaboradores [58]).

Expansão dos comprimentos de ligação (%)							
Ligação	6 Camadas			7 Camadas			Ref. [58]
	CIF	CEF	RC	CIF	CEF	RC	
Ti1-O1 ^a	-8,6	-8,5	-8,4	-8,5	-8,4	-8,4	-8,6
Ti1-O2 ^b	+2,0	+2,0	+2,0	+2,0	+2,0	+2,0	+2,0
Ti1-O3 ^a	+3,2	+3,0	+3,0	+3,1	+3,0	+3,0	+3,3
Ti1-O4 ^b	-8,2	-8,2	-8,3	-8,2	-8,3	-8,2	-8,4
Ti2-O1 ^b	-4,2	-4,4	-4,5	-4,4	-4,4	-4,5	-5,0
Ti2-O2 ^a	+0,4	+0,4	+0,4	+0,4	+0,4	+0,4	+0,3
Ti2-O3 ^b	-0,3	-0,2	-0,2	-0,3	-0,3	-0,2	-0,3
Ti2-O4 ^a	+5,4	+5,2	+5,3	+5,2	+5,3	+5,2	+5,1
Ti2-O5 ^b	+8,1	+8,4	+8,5	+8,4	+8,4	+8,5	+8,7
Ti3-O4 ^b	+2,5	+3,2	+3,3	+3,1	+3,2	+3,3	+5,2
Ti3-O5 ^a	-2,8	-2,2	-1,7	-2,3	-2,1	-2,0	-1,2
Ti3-O6 ^b	+0,3	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2	+0,2	0,0
Ti3-O7 ^a	+1,8	+1,3	+1,1	+1,4	+1,3	+1,2	-
Ti3-O8 ^b	-3,4	-3,8	-3,9	-3,7	-3,8	-3,8	-
Ti4-O5 ^b	+1,0	-0,4	-1,1	-0,2	-0,6	-0,8	-
Ti4-O6 ^a	-0,8	-0,7	-0,5	-0,7	-0,6	-0,6	-
Ti4-O7 ^b	-0,3	-0,2	-0,2	-0,3	-0,3	-0,2	-
Ti4-O8 ^a	+1,0	+0,7	+0,6	+0,8	+0,7	+0,6	-
Ti4-O9 ^b	+2,4	+3,2	+3,6	+3,1	+3,2	+3,5	-
Ti5-O8 ^b	-0,4	+1,5	+2,2	+1,2	+1,6	+1,9	-
Ti5-O9 ^a	-	-0,9	-0,4	-1,1	-0,9	-0,7	-
Ti5-O10 ^b	-	+0,1	+0,1	+0,1	+0,1	+0,1	-
Ti5-O11 ^a	-	+0,5	+0,3	+0,6	+0,5	+0,4	-
Ti5-O12 ^b	-	-2,0	-2,4	-1,8	-2,0	-2,2	-
Ti6-O9 ^b	-	-0,4	-1,6	+0,1	-0,6	-1,1	-
Ti6-O10 ^a	-	-0,3	-0,1	-0,4	-0,3	-0,2	-
Ti6-O11 ^b	-	-0,1	0,0	-0,1	-0,1	-0,1	-
Ti6-O12 ^a	-	+0,5	+0,2	+0,6	+0,5	+0,3	-
Ti6-O13 ^b	-	+1,4	+2,2	+1,1	+1,4	+1,9	-
Ti7-O12 ^b	-	+0,6	-	-0,1	+0,8	+1,5	-
Ti7-O13 ^a	-	-0,4	-	-	-0,4	0,0	-
Ti7-O14 ^b	-	0,0	-	-	+0,1	0,0	-
Ti7-O15 ^a	-	+0,3	-	-	+0,2	+0,1	-
Ti7-O16 ^b	-	-1,0	-	-	-1,0	-1,4	-
Ti8-O13 ^b	-	0,0	-	-	-0,3	-	-
Ti8-O14 ^a	-	-0,1	-	-	-0,1	-	-
Ti8-O15 ^b	-	-0,1	-	-	0,0	-	-
Ti8-O16 ^a	-	+0,4	-	-	+0,3	-	-
Ti8-O17 ^b	-	+0,5	-	-	+0,6	-	-
Ti9-O16 ^b	-	-	-	-	+0,3	-	-
Ti9-O17 ^a	-	-	-	-	-0,2	-	-
Ti9-O18 ^b	-	-	-	-	0,0	-	-
Ti9-O19 ^a	-	-	-	-	+0,2	-	-
Ti9-O20 ^b	-	-	-	-	-0,4	-	-
Ti10-O17 ^b	-	-	-	-	0,0	-	-
Ti10-O18 ^a	-	-	-	-	-0,1	-	-
Ti10-O19 ^b	-	-	-	-	0,0	-	-
Ti10-O20 ^a	-	-	-	-	+0,1	-	-
Ti10-O21 ^b	-	-	-	-	+0,3	-	-

Comprimentos de ligação no cristal:

(a) 2,009 Å (PAW) e 2,002 Å (Ref. [58]),

(b) 1,952 Å (PAW) e 1,942 Å (Ref. [58]).

As modificações dos comprimentos de ligação entre átomos de titânio e oxigênio primeiros vizinhos nas fatias de TiO_2 relaxadas encontram-se nas Tabelas 3.6 e 3.7. A expansão de uma ligação é calculada pela diferença relativa (em %) de seu comprimento com respeito àquele do cristal. As ligações consideradas referem-se aos átomos das camadas livres na parte superior das fatias, e por esta razão há uma grande semelhança entre os valores mostrados para as fatias de 4 camadas com CEF, 5 camadas com CIF e seis camadas com CIF, todas com duas camadas superiores livres, e ainda entre as fatias de 5 camadas com CEF e de 7 camadas com CIF, ambas com três camadas superiores livres.

Na primeira camada observa-se uma diminuição dos comprimentos de ligação de O1 com Ti1 e Ti2, devido à ausência de um átomo de titânio que estaria presente no cristal, concentrando a densidade de carga entre Ti1-O1 e Ti2-O1. A maior contração do comprimento de ligação Ti1-O1 faz o átomo O1 ter um grande deslocamento no sentido de $[10\bar{1}]$, como visto nas Tabelas 3.2 e 3.3. O baixo número de coordenação de Ti1, também faz com que este se aproxime de O4, e este deslocamento leva ao aumento dos comprimentos de ligação entre Ti1 e os átomos O2 e O3. De acordo com as Tabelas 3.6 e 3.7, verifica-se que os comprimentos das ligações orientadas em direções próximas a $[101]$ sofrem maiores alterações que as demais ligações entre átomos de titânio e oxigênio, como decorrência da remoção dos átomos do cristal para se obter a superfície (101).

Assim como verificado com os deslocamentos atômicos, na fatia de sete camadas não há diferença significativa entre os comprimentos de ligação dos átomos nas duas primeiras camadas para qualquer modo de relaxação. Comparando-se as fatias de cinco a sete camadas relaxadas com CIF ou RC, verifica-se que as expansões nos comprimentos de ligação envolvendo os átomos Ti1 a Ti3 têm uma convergência próxima da monotônica para os valores apresentados pela maior fatia. Quanto às ligações com o átomo Ti4 da segunda camada, nota-se que a contração dos comprimentos de ligação é reduzida com o maior número de camadas considerado. Em geral, percebe-se também que há um melhor acordo entre os dados deste trabalho

e os da Ref. [58] quando se consideram as expansões para as fatias de seis e sete camadas.

É interessante notar que entre diferentes fatias o acordo entre os valores de expansão das ligações é melhor para as camadas livres mais próximas à superfície, onde não há restrição no movimento de qualquer átomo por pertencer a uma camada fixa ou pelo vínculo de simetria presente na camada intermediária da fatia. Tal comportamento é oposto ao encontrado quando se confrontam os deslocamentos atômicos de duas fatias, nas quais as discrepâncias aumentam à medida que se passa às camadas superiores. Contudo, pode-se entender a relação entre esta constatação e a anterior considerando-se que a mudança dos comprimentos de ligação nas camadas mais internas tenha efeito direto, embora pequeno, sobre os deslocamentos atômicos, enquanto os átomos das camadas superiores têm seus deslocamentos determinados não apenas pelas ligações com seus átomos vizinhos, mas também pela soma dos deslocamentos que ocorrem nas camadas inferiores até o meio da fatia ou a primeira camada fixa.

Os resultados analisados nesta seção nos permitiram então verificar a convergência da estrutura das fatias de TiO_2 em função do número de camadas. Em particular, a convergência obtida para a estrutura das superfícies observada por meio dos deslocamentos atômicos e comprimentos de ligação, está em acordo com os resultados encontrados na literatura. Ainda que a estrutura interna da maior fatia analisada se mostre mais próxima àquela do cristal, considerando uma relaxação completa, e suas superfícies tenham provavelmente atingido uma geometria que deve se alterar pouco com o acréscimo de novas camadas, verificamos que mesmo as fatias de cinco ou seis camadas não apresentam discrepâncias que permitam dizer que as estruturas de suas superfícies sejam significativamente distintas daquela da maior fatia.

Da comparação entre os diferentes modos de relaxação das fatias, verificamos que ao se fixar as camadas externas (CEF) obtemos estruturas superficiais com deslocamentos atômicos que mostram uma clara convergência com a espessura da fatia, assim como relatado por Hameeuw e colaboradores [57], o que se deve à presença

de um maior número de camadas livres. Nos outros modos de relaxação, a redução das camadas livres (acima do plano médio da fatia) a um número menor ou igual à metade do total de camadas torna a convergência da estrutura da superfície mais lenta, ou mesmo faz com que se torne mais difícil de se constatar sua ocorrência efetiva, como ocorre com as fatias com CIF, caso fosse adotada uma única estratégia de relaxação através da escolha de uma camada a ser fixa. Entretanto, pela comparação de todos os resultados disponíveis, verificamos ser possível utilizar qualquer das fatias a partir daquelas com cinco camadas, seja para estudos *ab initio* seja como referência na parametrização da superfície (101) de TiO_2 -anatase com campo de força. Em particular, ressaltamos que no modo RC, a camada mais interna apresenta expansão dos comprimentos de ligação Ti-O menores que 2,5% em relação aos do cristal, o que também ocorre para a camada vizinha à interna no modo CIF.

3.3 Propriedades Eletrônicas: Densidade de Estados de Valência

Nesta seção apresentamos as densidades de estados (DOS) do cristal de TiO_2 -anatase e das fatias de quatro a sete camadas. Sua análise nos proporciona informações sobre a contribuição dos níveis atômicos para as bandas de energia, o caráter de localização dos estados eletrônicos e as posições relativas e intervalos de energia proibida entre as bandas. Pela comparação das DOS dos diferentes sistemas podemos averiguar o efeito do número de camadas e do modo de relaxação sobre a distribuição de estados, além das mudanças originadas da passagem do cristal para as fatias, ou seja, pela restrição da periodicidade a duas dimensões.

As Figuras 3.8 (a) e (b) mostram as densidades de estados totais (TDOS) do cristal e de uma fatia de TiO_2 e as densidades de estados projetadas (PDOS) correspondentes a cada tipo de átomo (titânio ou oxigênio) da fatia e orbital. Consideramos a fatia de 7 camadas relaxada completamente. Nestes gráficos, a energia

(a) Densidades de estados totais

(b) Densidades de estados projetadas

Figura 3.8: Densidades de estados totais (TDOS) do cristal de TiO₂ e da fatia de sete camadas relaxada completamente (RC) e densidades de estados projetadas (PDOS) para a fatia de TiO₂.

do topo da banda de valência (TBV) do cristal é tomada como referência (0 eV), de modo que valores de energia negativos estejam associados a estados eletrônicos ocupados, e o alinhamento das densidades de estados do cristal e da fatia são realizados a partir do estado Ti 3s. Note também que os gráficos para a TDOS e as PDOS apresentam escalas verticais distintas para destacar melhor cada região de densidade de estados e que a integral de cada densidade fornece o número de estados a ela associado.

Não foram observadas diferenças significativas entre as TDOS do cristal e da fatia. Os estados se estendem por um intervalo grande de energias (56,5 eV) devido à inclusão dos níveis de semi-carço 3s e 3p dos átomos de titânio no cálculo *ab initio*. Os elétrons destes dois níveis estão associados às bandas situadas em torno de -56 eV e de -33 eV abaixo do TBV. A concentração de tais bandas em regiões estreitas permite dizer que se tratam de estados bem localizados. As demais bandas se distribuem em intervalos de energia maiores, com larguras de cerca de 2,0 eV (para as bandas na região em torno de -16 eV) e de 4,5 eV (para as bandas de valência em torno de -2 eV), mas ainda muito estreitas se compararmos com, por exemplo, semicondutores do grupo IV. Os elétrons dos níveis 2s de oxigênio e 4s de titânio são os responsáveis pelas bandas na região de -16 eV. Já as bandas próximas ao topo de valência apresentam contribuição dos elétrons dos níveis 2p de oxigênio e 3d de titânio, além de uma menor parte devida ao nível 4s deste último átomo. Finalmente, as bandas desocupadas na região do fundo das bandas de condução são constituídas somente por estados associados ao nível 3d de titânio. Isto nos permite associar a cada conjunto de bandas o tipo de átomo e orbital que o define unicamente. Nos referimos então às bandas de semi-carço Ti 3s e Ti 3p, às bandas de valência O 2s e O 2p e de condução Ti 3d, como indicado na figura.

A influência do modo de relaxação de uma fatia de TiO₂ de sete camadas sobre sua densidade de estados é mostrada na Figura 3.9. A semelhança encontrada nas estruturas das fatias com CIF e RC é refletida na TDOS, sobretudo pela comparação entre as larguras das bandas de valência, e separação entre bandas adjacentes e, em

Figura 3.9: Densidade de estados total (TDOS) de fatias de TiO_2 de sete camadas relaxadas de diferentes modos (RC, CIF e CEF). Os valores de energia são tomados em relação ao topo das bandas de valência.

particular, na região de energias proibidas (*gap* de energias) entre as bandas de valência e de condução. Já a fatia com CEF apresenta maior largura das bandas O 2p e menor *gap* de energias. É interessante notar que estas mesmas diferenças são encontradas nas fatias de menor espessura, tal como se mostra na Tabela 3.8 que traz os valores do *gap* de energias (E_{gap}) e larguras das bandas de valência O 2p (E_{BV}) das fatias de quatro a sete camadas e do cristal de TiO_2 .

De acordo com a Tabela 3.8, todas as fatias apresentam valores decrescentes de E_{gap} e crescentes de E_{BV} à medida que se aumenta o número de camadas. Observa-se também que as fatias relaxadas com CIF e RC apresentam valores de E_{gap} e E_{BV} que se aproximam daqueles do cristal conforme aumenta o número de camadas. Entretanto, as fatias com CEF apresentam os menores valores de E_{gap} e os maiores

Tabela 3.8: Intervalo de energias proibidas (E_{gap}) entre as bandas de valência e de condução e largura das bandas de valência O $2p$ (E_{BV}) para o cristal de TiO_2 e fatias de quatro a sete camadas.

Sistema	E_{gap} (eV)			E_{BV} (eV)		
Cristal	2,202			4,571		
Fatia de TiO_2	RC	CIF	CEF	RC	CIF	CEF
4 Camadas	2,411	2,301	1,952	4,436	4,513	4,737
5 Camadas	2,332	2,280	1,949	4,479	4,525	4,749
6 Camadas	2,294	2,253	1,939	4,499	4,530	4,752
7 Camadas	2,262	2,243	1,936	4,511	4,523	4,768

para E_{BV} , de modo que, em ambos os casos, estes valores se afastem daqueles encontrados no cristal. Considerando que o acréscimo de camadas nas fatias é acompanhado do aumento do número de estados eletrônicos, deve-se esperar que as bandas se tornem mais largas e que os intervalos de energia que as separam diminuam, e que estas quantidades se aproximem dos valores apresentados pelo cristal. Assim, a tendência verificada para a diferença entre valores da fatia com CEF e do cristal indicam que deva haver um deslocamento de energia artificial do TBV. De fato, verifica-se pela projeção da DOS em estados atômicos particulares que, no caso das fatias CEF, os estados no TBV vêm exatamente dos átomos das duas camadas inferiores, congeladas. Portanto, o avanço destes estados para o *gap* de energias cria um TBV falso, que surge artificialmente pela imposição de uma estrutura na superfície bem distinta da relaxada.

Para as fatias relaxadas com CIF e RC, encontra-se uma diferença pequena entre as larguras de bandas e de *gap* de energias das fatias de maior e menor espessura. A menor variação para as fatias com CIF de diferentes camadas, deve-se exatamente à camada intermediária, cuja estrutura é compartilhada por todas as fatias. A maior semelhança entre as estruturas das fatias com CIF e RC também justifica a proximidade entre seus valores.

Todos os valores calculados para o *gap* de energias são menores que os experimentais de 3,2 eV (espectro de fotoluminescência) [12] e 3,75 eV (elipsometria

espectroscópica) [59], enquanto o valor teórico de largura da banda O 2p está em acordo com o experimental de 4,75 eV obtido por XPS (do inglês *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) em monocristais de anatase [60].

Figura 3.10: Densidade de estados total (TDOS) do cristal e das fatias de TiO_2 , com quatro a sete camadas, relaxadas com camada interna fixa (CIF). Para o alinhamento de energias foram adotados os níveis 3s de titânio. Os valores de energia são tomados em relação ao TBV do cristal.

Na Figura 3.10 são apresentados os gráficos de densidade de estados total para o cristal e as fatias de TiO_2 com quatro a sete camadas e relaxadas com CIF. São mostrados os estados próximos ao TBV e as bandas de condução. O alinhamento dos níveis de energia do cristal de TiO_2 e de todas as fatias foi realizado a partir dos níveis de semi-carço 3s de titânio, e o TBV do cristal foi colocado em 0 eV.

A Tabela 3.9 mostra os valores de energia do TBV das fatias de TiO_2 obtidos por alinhamento em relação à energia dos níveis 3s de titânio, com referência à

Tabela 3.9: Energias do topo da banda de valência (TBV) das fatias de TiO_2 de quatro a sete camadas relaxadas de diferentes modos (CIF, CEF e RC) de acordo com alinhamento pelo nível $3s$ de titânio. A energia do TBV do cristal é tomada como 0 eV.

Fatia de TiO_2 (nº de camadas)	E_{TBV} (eV)		
	RC	CIF	CEF
4	-0,015	0,109	0,478
5	-0,009	0,062	0,478
6	0,018	0,074	0,479
7	0,023	0,039	0,479

energia do TBV do cristal (considerado como 0 eV). Para as fatias relaxadas com CEF, o deslocamento de seus níveis TBV em relação ao do cristal é constante, não dependendo do número de camadas e é consideravelmente maior. Entretanto, como já comentado, isto é devido a um grupo de níveis de valência associado às camadas congeladas que se projeta para energias mais altas, e invalida assim o uso desse tipo de simulação. Para as fatias de cinco a sete camadas com CIF ou RC, o deslocamento do TBV das fatias em relação ao do cristal é menor que 0,08 eV, valor comparável à ordem de grandeza da precisão dos resultados de cálculos DFT.

A investigação através de cálculo *ab initio* das fatias de TiO_2 de diferentes espessuras nos permitiu verificar uma convergência efetiva das propriedades eletrônicas. Embora a relaxação de fatias com CEF proporcione um procedimento que permita observar uma convergência da estrutura superficial em um conjunto de fatias com menor número de camadas, a estrutura eletrônica obtida é falseada pela existência de ligações não relaxadas e não realistas nas camadas externas fixas, como mostra a análise da densidade de estados. Ainda que os estados espúrios do topo das bandas de valência estejam associados aos átomos no lado da fatia oposto ao da superfície relaxada, onde deve ocorrer a interação polímero-substrato cujo estudo é o objetivo final deste trabalho, não nos parece razoável a adoção desse tipo de modelo de superfície.

Estes motivos nos levam a escolher para a deposição do polímero fatias relaxadas

completamente, ou com CIF que sejam formadas pelo menor número de camadas possível. Assim, podemos considerar a fatia de cinco camadas com CIF.

Para comparação, as propriedades eletrônicas verificadas aqui para esta fatia com o método PAW também foram realizadas com o método de ondas planas e pseudopotenciais PWSCF (código ESPRESSO), a ser utilizado na próxima seção para a análise das propriedades eletrônicas do sistema híbrido de politiofeno e TiO_2 . Os resultados obtidos com o PWSCF estão em total acordo com os do PAW, como será visto adiante.

Quanto aos valores calculados para o *gap* de energias do cristal e das fatias de TiO_2 , sabemos que sua subestimação, com respeito aos valores experimentais, é esperada para os cálculos DFT, assim como também foi verificado para outros resultados teóricos para o cristal de anatase encontrados na literatura: 2,0 eV com FLAPW e aproximação LDA [61]; 2,04 eV por cálculos com LCAO (combinação linear de orbitais atômicos) e LDA [62]; 2,05 eV com ABINIT e LDA [63]; 2,67 eV com CASTEP e GGA [64]. Isto se deve à aproximação para a correlação eletrônica introduzida nos funcionais de troca e correlação, como o PBE que utilizamos aqui, que não descreve corretamente os estados mais localizados, o que faz a diferença das energias do topo da banda de valência e do fundo da banda de condução se desviarem do valor real.

Capítulo 4

Tiofeno: Resultados Quânticos

Tiofenos são uma classe de sistemas orgânicos altamente conjugados e, assim como os pirróis, contém átomos diferentes de carbono e hidrogênio (os assim chamados “heteroátomos”). Têm grande aplicação em dispositivos optoeletrônicos, tanto na forma de oligômeros curtos (4-6 anéis) quanto na forma de polímeros de massa molecular alta.

Como representados na Figura 4.1, os oligômeros ou polímeros de tiofeno são formados a partir de ligações entre dois átomos de carbono equivalentes, que denominamos carbono α , e assim o polímero se configura como seqüências “para” (poli-para-tiofeno). Entretanto, existe ainda liberdade conformacional de giro em torno do eixo molecular (ligação C_α - C_α) e os oligômeros (polímeros) podem ser planares, em duas configurações de alta simetria: todos os dipolos monoméricos apontando na mesma direção, denominada de configuração paralela (P), ou com os dipolos em alternância completa, denominada configuração antiparalela (A). Além dessas conformações planares existe ainda a possibilidade de a molécula não ser planar - ângulos de torção entre anéis consecutivos diferentes de zero (P) ou 180° (A) - nem linear, no sentido que veremos logo a seguir. A geometria da molécula passa então a ser caracterizada principalmente por uma seqüência de ângulos de torção que mostram o quanto ela se afasta da planaridade. A estrutura de equilíbrio, à temperatura nula, resulta de um balanço entre o ganho de energia de conjugação dos

Figura 4.1: Estruturas do monômero de tiofeno (T1) e dos oligômeros de α -T2 (bitiofeno) a α -T5 (pentatiofeno), na conformação totalmente antiparalela.

elétrons π ao longo da cadeia e a energia associada à interação entre pares de átomos não ligados, localizados em anéis vizinhos. Enquanto para filmes poliméricos existem diferentes conformações possíveis, detectadas experimentalmente, nos segmentos cristalinos poliméricos apenas as conformações planares antiparalelas são vistas. Torna-se então importante determinar as possíveis conformações de equilíbrio apresentadas pelas moléculas de tiofeno, e a energia correspondente a cada uma dessas conformações, para melhor entendimento de detalhes da estrutura. Em particular, a energia potencial de torção, ou seja, o perfil de energia total de uma molécula, obtido pela mudança de um determinado ângulo de torção, traz informações sobre as barreiras de energia que devem ser superadas para que as estruturas de moléculas a temperatura finita possam mudar entre as diferentes conformações. Devido ao papel da interação entre anéis vizinhos na origem da torção da molécula, também é interessante investigar a influência do número de anéis de tiofeno sobre a estrutura dos oligômeros.

Desta forma, este capítulo é dedicado ao estudo, por cálculos de primeiros princípios, da conformação, energia e estrutura eletrônica de oligômeros isolados de dois a cinco anéis (α -T2 a α -T5), e de polímeros infinitos em configuração cristalina.

4.1 Oligômeros: Monômero a Pentatieno

O monômero de tiofeno (T1) e os oligômeros de tiofeno com dois a cinco anéis (α -T2 a α -T5), mostrados na Figura 4.1, foram investigados dentro do formalismo de Hartree-Fock com correlação eletrônica introduzida por teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem (HF-MP2) no pacote Gaussian03 [25].

A orientação relativa entre anéis de tiofeno vizinhos define um ângulo de torção ϕ_i , com $1 \leq i \leq n - 1$, onde n é o número de anéis da molécula. Dizemos que anéis vizinhos com ângulo de torção $0 < |\phi_i| < 90^\circ$ apresentam uma orientação quase-paralela (P), enquanto $90^\circ < |\phi_i| < 180^\circ$ corresponde à orientação quase-antiparalela (A). Assim, podemos designar a estrutura de uma molécula pela seqüência de ori-

entações de pares de anéis. Uma molécula de α -T4 com anéis quase-antiparalelos, por exemplo, é associada a uma conformação do tipo AAA. Para uma seqüência de anéis quase-paralelos teríamos o tipo PPP.

O teste de convergência da estrutura do oligômero α -T4 (quatertiofeno) em relação ao conjunto de funções de base gaussianas para os cálculos com HF-MP2 foi realizado pela comparação dos valores resultantes dos três ângulos de torsão da molécula. Foi considerada uma molécula de α -T4 com pares de anéis vizinhos na orientação quase-antiparalela, que corresponde à estrutura de energia mínima.

Tabela 4.1: Ângulos de torsão entre anéis no quatertiofeno (na configuração de menor energia) obtidos com o método HF-MP2 e diferentes bases.

Base	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3
3-21G	163,5	167,3	161,8
6-31G	148,5	151,7	148,7
6-31G(d,p)	145,1	147,4	145,1
6-311G	134,4	136,7	134,6

A Tabela 4.1 apresenta os ângulos de torsão externos ϕ_1 e ϕ_3 (entre cada anel de tiofeno externo e seu anel vizinho) e o ângulo interno ϕ_2 (entre os dois anéis internos) da molécula de α -T4 obtidos com diferentes bases de funções.

Ainda que não fossem impostos vínculos de simetria, obtivemos valores muito próximos para os dois ângulos de torsão externos para as três maiores bases (de 6-31G a 6-311G). Por outro lado, os ângulos ainda não atingiram a convergência seguindo a ampliação simples de base. Entretanto, notamos uma diferença clara de tendência ao utilizarmos funções difusas e polarizadas, que como definido na seção 1.1.1 é quando realmente ampliamos a liberdade variacional. Assim, consideramos a 6-31G(d,p) como uma base já suficiente para a descrição da geometria de moléculas poliméricas, e será adotada no que segue.

A investigação dos oligômeros isolados com o método HF-MP2 deve-se à inclusão da energia de correlação eletrônica correta até 2ª ordem, enquanto a energia de troca

faz parte da energia de HF (E_{HF}). Como resultado obtém-se as estruturas da Tabela 4.2 com ângulos de torção entre anéis com valores próximos aos experimentais [65] obtidos para o bitiofeno na fase gasosa. Já nos cálculos DFT, as moléculas resultam planas, seja a energia de troca e correlação tratada com a aproximação LDA ou a GGA. Isto mostra que os efeitos de correlação eletrônica devem ter um papel importante na torção entre anéis e devem ser tratados adequadamente.

Tabela 4.2: Ângulos de torção (ϕ_i) entre anéis para as conformações de equilíbrio das moléculas de α -T2 a α -T5. As conformações estão associadas à orientação relativa de cada par de anéis de tiofeno vizinhos (A=quase-antiparalela e P=quase-paralela).

Molécula	Conf.	Ângulos de Torção			
		ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	ϕ_4
α -T2	A	142,6			
	P	42,3			
α -T3	AA	144,7	144,7		
	AP	145,1	39,8		
	PP	40,0	40,0		
α -T4	AAA	145,1	147,4	145,1	
	APA	145,4	36,7	145,4	
	AAP	145,1	147,5	39,4	
	PAP	39,3	147,7	39,3	
	APP	145,4	37,0	39,6	
	PPP	39,7	37,2	39,7	
α -T5	AAAA	145,6	148,3	148,4	145,6
	APAA	145,4	36,2	148,2	145,6
	PAAA	39,4	148,3	148,2	145,6
	PAAP	39,3	148,1	148,1	39,3
	PAPA	39,2	148,0	36,2	145,5
	PPAA	39,4	36,5	148,2	145,6
	APPA	145,5	36,5	36,4	145,5
	PAPP	39,2	148,1	36,4	39,3
	APPP	145,5	36,5	36,6	39,3
	PPPP	39,3	36,6	36,6	39,3

Nossos resultados mostram que as moléculas isoladas apresentam sempre estrutura não-coplanar. Todas as conformações de equilíbrio exibem ângulos de torção em torno de $\approx 40^\circ$ ou $\approx 145^\circ$. A Tabela 4.2 mostra as possíveis conformações de equilíbrio para as moléculas de α -T2 a α -T5, e os ângulos de torção ϕ_i correspondentes. Os ângulos de torção associados a conformações A têm em geral um ligeiro

acrécimo, enquanto aqueles de conformações P decrescem, com o maior comprimento da cadeia do oligômero, o que está associado a uma maior deslocalização eletrônica e que tende a aproximar da planaridade a estrutura da molécula. Comparando os ângulos de torção em diferentes localizações na molécula, aqui também se verifica que são os anéis centrais que mais se aproximam do plano médio entre eles. Observa-se que, ao se inverter a orientação de um par de anéis (de quase-paralelo para quase-antiparalelo, ou vice-versa), os demais ângulos de torção praticamente não se alteram. Isto implica que a interação entre anéis primeiros vizinhos é a principal responsável pela determinação dos ângulos de torção.

Figura 4.2: Diagrama de variação da energia total para as conformações de equilíbrio das moléculas de α -T2 a α -T5. Para cada oligômero adotamos a energia da conformação mais estável como referência.

A variação da energia total entre as possíveis conformações de equilíbrio de um oligômero é mostrada na Figura 4.2 para as moléculas de α -T2 a α -T5. A conformação de menor energia corresponde àquela com todos os pares de anéis vizinhos orientados quase-antiparalelamente (conformação AAAA para o α -T5, por exemplo). Vemos que a energia total da molécula aumenta significativamente com o número de pares quase-paralelos, e tem seu maior valor quando todos os anéis estiverem dispostos quase-paralelamente (conformação PPPP no caso do α -T5), o que

estabelece uma ordem para a estabilidade relativa das estruturas em função dos ângulos de torção apresentados. Notamos também que a estabilidade relativa cresce de forma quase linear com o número de anéis quase-paralelos, para cada oligômero.

Figura 4.3: Energia potencial para o ângulo de torção (ϕ_1) das moléculas de α -T2 e α -T3. O segundo ângulo de torção ϕ_2 de α -T3 é mantido em $144,7^\circ$.

Figura 4.4: Potenciais para ângulos de torção interno (ϕ_2) e externo (ϕ_3) da molécula de α -T4. Os demais ângulos de torção permanecem fixos de modo que a orientação de seus pares de anéis sejam quase-antiparalela (A) ou quase-paralela (P).

As curvas de energia potencial de torção para as moléculas de α -T2 e α -T3 são mostradas na Figura 4.3. Os potenciais de torção foram obtidos de cálculos da energia total das moléculas de α -T2 a α -T4 para diversos valores do ângulo de torção entre um par de anéis vizinhos escolhido. Em cada cálculo este ângulo de torção foi mantido fixo. Para a molécula de α -T2 também foi realizada a relaxação dos demais parâmetros estruturais (comprimentos de ligação, ângulo simples e ângulos de torção entre átomos pertencentes a um mesmo anel), enquanto nas moléculas de α -T3 e α -T4, a relaxação foi limitada aos anéis associados ao ângulo de torção variado e a geometria dos demais anéis foi mantida fixa. Aos ângulos de torção dos anéis de geometria fixa foram atribuídos valores apresentados pela molécula em uma das conformações de equilíbrio.

Analisando os resultados na figura, notamos que na região entre 0 e 180° há dois mínimos de energia próximos a 40° e 145°. O mínimo de energia global corresponde à configuração totalmente quase-antiparalela, como visto na Tabela 4.2, e sua energia foi tomada como referência (0 eV) para ambas as moléculas. O potencial é simétrico em torno de 180°, assim somente o trecho 0-180° é mostrado (numericamente temos pequenas variações, de nenhuma significância). As barreiras de torção que separam os mínimos de energia apresentam alturas entre ≈ 40 a 60 meV, e estão localizadas nos ângulos de 0° e 180°, que correspondem às conformações paralela e antiparalela, e em 90°, para os anéis em planos perpendiculares entre si. A barreira de menor energia é encontrada em 180°, e separa as duas conformações também de menor energia.

O oligômero de dois anéis é especial, pois não tem nenhum anel “interno” que reaja a dois vizinhos; na Figura 4.3 comparamos a curva para o α -T2 e para a torção do anel externo do α -T3, e vemos a notável semelhança entre eles. Já a Figura 4.4 mostra as curvas de energia potencial para diferentes ângulos de torção na molécula de α -T4. Para se verificar a influência da orientação dos anéis externos na energia total da molécula foram obtidos dois potenciais para o ângulo interno (ϕ_2). Em ambos os potenciais mantém-se um dos ângulos externos (ϕ_1) na configuração

quase-antiparalela ($145,1^\circ$), enquanto o segundo ângulo de torção externo (ϕ_3) é fixo em $39,4^\circ$ para uma das curvas de energia e em $145,1^\circ$ para a outra. Observa-se que a presença do par de anéis externos quase-paralelos eleva a energia total de 17,6 meV a 25,0 meV para as estruturas com ângulo de torção interno ϕ_2 entre 0° e 180° . Entretanto, as barreiras de torção, em relação aos respectivos mínimos de energia locais, têm alturas bastante semelhantes quando se comparam os dois potenciais.

O terceiro potencial (A-A- ϕ_3) na Figura 4.4 refere-se ao ângulo de torção externo ϕ_3 , enquanto os demais ângulos são mantidos em $145,1^\circ$ (ϕ_1) e $147,4^\circ$ (ϕ_2). Sua curva de energia é muito próxima daquela para o oligômero de α -T3, e com mais diferença comparada às curvas para o ângulo de torção interno.

O efeito da torção entre anéis vizinhos sobre a conformação molecular e sobre a conjugação, em particular para os estados HOMO e LUMO, é ilustrado nas Figuras 4.5 e 4.6. Foi variada a orientação relativa entre os anéis para ângulos ϕ_1 de 0° a 180° , sendo ϕ_2 mantido fixo em $144,7^\circ$. As duas vistas da molécula, uma do plano paralelo ao anel central e a outra do plano perpendicular a ele, evidenciam principalmente o efeito do ângulo de torção sobre a linearidade da cadeia: se as conformações em (d) e (e) são praticamente lineares, já as conformações em (a) e (b) fogem muito da linearidade. Ou seja, as conformações A são lineares, enquanto as P tendem a curvaturas acentuadas ao longo do eixo molecular. Isto explica a razão de cristais poliméricos, quando o comprimento da cadeia é longo, serem encontrados apenas para conformações totalmente A.

Passando agora ao exame da distribuição associada a elétrons π , tanto no orbital HOMO como no LUMO, vemos que a estrutura de anéis paralelos da conformação inicial ($\phi_1 = 0^\circ$) estende os estados HOMO e LUMO por toda a molécula, sendo associados aos átomos de carbono α e β para o HOMO, e a todos os átomos no LUMO. Quando os anéis são afastados da configuração coplanar, é reduzida a presença destes orbitais no anel em rotação, principalmente sobre os átomos em sua extremidade. Na conformação perpendicular, ocorre a quebra total da deslocalização eletrônica, o que faz tanto o orbital HOMO como o LUMO se concentrarem no

Figura 4.5: Orbital molecular HOMO na molécula de α -T3 de acordo com o ângulo de torção ϕ_1 . São mostradas duas vistas da molécula para cada ângulo de torção ϕ_1 entre os anéis localizados no lado esquerdo do trímero.

(a) $\phi_1 = 0^\circ$ (b) $\phi_1 = 30^\circ$ (c) $\phi_1 = 90^\circ$ (d) $\phi_1 = 150^\circ$ (e) $\phi_1 = 180^\circ$

Figura 4.6: Orbital molecular LUMO na molécula de α -T3 de acordo com o ângulo de torção ϕ_1 . São mostradas duas vistas da molécula para cada ângulo de torção ϕ_1 entre os anéis localizados no lado esquerdo do trímero.

lado quase-plano da molécula. Os orbitais HOMO e LUMO voltam a se estender sobre toda a molécula à medida que o primeiro anel é reorientado em direção à conformação anti-paralela. Note-se que o *gap* HOMO-LUMO também é alterado, aumentando seu valor quando se diminui a extensão da conjugação.

4.2 Cristal de Politiofeno

O cristal de politiofeno é aqui simulado utilizando as estruturas dos cristais denominados PT1 (forma cristalográfica de alta temperatura) e PT2 (forma de baixa temperatura) [66]. Em ambos os cristais, as cadeias são planares e lineares, portanto ao longo das cadeias, os anéis de tiofeno são antiparalelos. As orientações dos planos de moléculas vizinhas se alternam, formando uma estrutura semelhante a uma “espinha-de-peixe”. Os arranjos dos polímeros, mostrados nas Figuras 4.7 e 4.8, são caracterizados pelo ângulo de colocação δ entre o plano molecular e aquele da face ac e pelo ângulo intermolecular θ formado entre os planos de moléculas vizinhas. Os parâmetros de rede adotados para as células ortorrômbricas são $a = 6,03$ Å, $b = 7,85$ Å e $c = 7,80$ Å, com polímeros alinhados ao longo do vetor de rede $\mathbf{c} = c\hat{z}$. Na forma PT1, os anéis de tiofeno de moléculas emparelhadas têm orientação quase-paralela, ou seja, ao longo da direção das cadeias (c), “os dipolos moleculares” desses anéis emparelhados têm direções quase-paralelas. Já na forma PT2, os anéis emparelhados de cadeias vizinhas têm orientação quase-antiparalelas.

Para os cristais de politiofeno foi utilizado o método *ab initio* PAW [42] baseado no formalismo DFT, com funcional de troca e correlação do tipo GGA (PBE [36]). Foram utilizadas energias de corte de 40 Ry para função de onda e de 160 Ry para a densidade eletrônica, e a zona de Brillouin foi amostrada com 4x4x32 pontos k , com o número maior de pontos na direção (c) da cadeia polimérica.

Sabemos que interações que dependem de correlação (como as inter-cadeias) não são bem descritas por formalismos DFT ou HF simples [67, 68, 69, 70]. Assim, os parâmetros de rede fortemente afetados (a e b) não foram variados. As interações

Figura 4.7: Célula unitária do cristal PT1 e arranjo das cadeias de politiofeno. São indicados os parâmetros de rede (a , b e c), o ângulo de colocação δ e o ângulo intermolecular θ .

Figura 4.8: Célula unitária do cristal PT2 e arranjo das cadeias de politiofeno. São indicados os parâmetros de rede (a , b e c), o ângulo de colocação δ e o ângulo intermolecular θ .

entre átomos ligados entretanto podem ser bem descritas, e otimizamos o parâmetro de rede ao longo dos polímeros por meio de cálculos da energia total com diferentes valores de c , mantendo todas as dimensões da célula fixas, e as estruturas dos polímeros foram deixadas relaxar no interior da célula sem a imposição de outros vínculos.

Como resultado obtivemos o mesmo valor do parâmetro c (7,83 Å) para os dois cristais, como visto na Figura 4.9, e mostramos na Tabela 4.3 os valores dos ângulos θ e δ obtidos.

Figura 4.9: Otimização do parâmetro de rede c das células unitárias dos cristais de politiofeno PT1 e PT2.

Tabela 4.3: Parâmetros de orientação das cadeias de politiofeno na célula unitária.

Cristal	δ ($^{\circ}$)	θ ($^{\circ}$)
PT1	31,3	62,6
PT2	32,0	63,9

Os eixos das moléculas vizinhas são separados por uma distância igual à metade da diagonal da face ab , ao longo da direção de $a\hat{x} + b\hat{y}$. Os ângulos de colocação de ambas as moléculas são idênticos e refletem a simetria da disposição das moléculas

em relação aos eixos da rede e a ausência de dimerização, ou seja, do agrupamento das moléculas em pares.

Figura 4.10: Densidades de estados total (TDOS) e projetadas (PDOS) para o cristal de politiofeno na forma PT1. As PDOS são apresentadas com a mesma escala para todos os átomos, exceto para hidrogênio, cuja PDOS é ampliada por 8x.

A estrutura eletrônica dos dois cristais é muito semelhante [71, 72] e assim mostramos na Figura 4.10 os resultados apenas para a fase PT1. Estão graficados a densidade de estados total (TDOS) do cristal, e as projeções nos átomos de enxofre, carbono α e β , e hidrogênio, respectivamente.

Os estados ocupados e desocupados estão separados por um *gap* de 1,0 eV, menor que o valor experimental de 1,8 eV [73], o que é esperado devido à subestimação da energia de *gap* por métodos DFT. Há uma extensa região com densidade contínua de estados que se deve sobretudo aos orbitais dos átomos de carbono, responsáveis pelos estados próximos ao HOMO, assim como visto anteriormente na Figura 4.5 para a molécula de α -T3. Já os estados do fundo da banda de condução apresentam

contribuições dos átomos de enxofre e carbono, o que também pôde ser verificado pela representação do orbital LUMO na Figura 4.6. Em particular, nas regiões em torno de -2,5 eV e de -14,5 eV se concentram estados com uma forte contribuição dos átomos de enxofre e de carbono β . Em particular, a banda entre -2 e -3 eV é a primeira aparição desta contribuição logo abaixo do HOMO. Tais estados também são encontrados em oligômeros, como se observa dos orbitais moleculares HOMO-2 e HOMO-4 na molécula de α -T3 mostrados na Figura 4.11. Neste caso, verificamos que os orbitais se estendem sobre os átomos de enxofre e carbono β dos anéis externos ou do interno, devido à quebra de simetria introduzida na molécula pela torsão entre os anéis. Em um oligômero plano, ou mesmo no politiofeno analisado nesta seção, esperaríamos que houvesse a contribuição destes orbitais para todos os anéis.

(a) HOMO-4

(b) HOMO-3

(c) HOMO-2

Figura 4.11: Orbitais moleculares na molécula de α -T3 concentrados nos átomos de enxofre e carbono β . São mostradas duas vistas para cada molécula.

O diagrama de bandas de energia para o cristal PT1, calculado com o método PWSCF, pode ser visto na Figura 4.12, e mostra excelente acordo com os dados da literatura [74]. Há uma grande dispersão das bandas HOMO e LUMO, de cerca de 2 eV, na direção Γ Z, ou seja, ao longo das cadeias, o que resulta na região de baixa densidade de estados na TDOS do PT1 logo abaixo do HOMO. Ocorre a duplicação das bandas devido à interação entre as duas cadeias na célula unitária e a separação dos estados associados às duas bandas ocupadas de maior energia, ou às duas desocupadas de menor energia, encontra seu máximo no ponto Γ . Na direção Γ X as duas bandas de valência de maior energia são bastante localizadas, o que faz surgir na TDOS dois pequenos picos próximos ao *gap* HOMO-LUMO, conhecidos por singularidades de Van Hove. As quatro bandas na parte inferior do diagrama de bandas são bastante localizadas e estão associadas aos átomos de enxofre e carbono β como verificamos acima no caso do oligômero de α -T3, e são essas bandas as responsáveis pelos picos na TDOS e nas PDOS de carbono β e enxofre da nossa Figura 4.10.

Figura 4.12: Estrutura de bandas do cristal de politiofeno na forma PT1.

Devemos enfatizar que a diferença entre o *gap* real do politiofeno e o calculado por método DFT é sensível, estando as diferenças de energia relacionadas à

aproximação para a energia de correlação eletrônica. Ainda assim, observamos um perfeito acordo entre os diferentes métodos *ab initio* baseados tanto no formalismo Hartree-Fock quanto no DFT, como percebido pela coerência entre o caráter dos orbitais moleculares obtidos com HF-MP2, densidades de estados para o cristal de politiofeno PT1 com o método PAW e diagramas de bandas de energia para cristais de PT calculadas com o método PWSCF.

Capítulo 5

Campo de Força para Tiofenos e TiO_2 : Reparametrização do UFF

Simulações de dinâmica molecular clássica constituem uma ferramenta bastante adequada para o estudo da estrutura e evolução temporal de sistemas complexos de materiais orgânicos e inorgânicos em temperatura finita, tal como o sistema híbrido composto por tiofeno e TiO_2 estudado neste trabalho. Com essa finalidade é necessário o uso de um campo de força adequado para ambos os sistemas, uma vez que normalmente cada campo de força é construído de forma a descrever bem uma determinada classe de compostos, ou seja, apresenta um domínio limitado de aplicação. Como exemplos de campos de força específicos podemos citar o de Tersoff [75] para sistemas covalentes, EDIP (do inglês *Environment-Dependent Interatomic Potential*) para silício [76] e carbono [77], GlassFF [78, 79] para sistemas iônicos, Universal (UFF) [47] para sistemas orgânicos ou inorgânicos, entre outros. Em particular, as estruturas de polímeros conjugados, tais como os baseados em tiofeno, não são bem descritos pelos campos de força disponíveis, como já foi constatado para moléculas de bitiofeno por B. M. Silva [80] utilizando o pacote de dinâmica molecular Cerius² [46]. Neste caso, verifica-se que a aplicação de campos de força padrão, como o Universal, Dreiding, Valbond, CFF91 e PCFF (*Consistent Forcefield*), e CVFF

(*Consistent Valence Forcefield*), ao dímero resulta em curvas de energia potencial de torção, ou seja, da energia total da molécula em função do ângulo de torção entre os anéis de tiofeno, que apresentam mínimos para os ângulos de 0 e 180°, correspondentes a conformações planares da molécula (Figura 5.1). Entretanto, como vimos no Capítulo 4, a molécula não tem anéis coplanares, mas sim orientadas de modo a formarem um ângulo de torção de $\approx 44^\circ$. Da mesma forma, estes campos de força também não são adequados para a descrição de oligômeros mais longos e da cadeia “infinita” de politiofeno, o que torna necessária a parametrização deste sistema.

Figura 5.1: Energia potencial de torção do α -T2 obtida com campos de força padrão.

Dentre os campos de força citados, o Universal (UFF) tem a vantagem de oferecer um procedimento para se obter a parametrização dos elementos da tabela periódica por meio de regras gerais, assim como descrito no Capítulo 2, e se mostra bastante adequado para uma classe grande de moléculas orgânicas. Além disso, o módulo OFF (do inglês *Open Force Field*) do pacote Cerius² permite a edição dos campos de força para que possam descrever adequadamente a estrutura destes sistemas. Por esses motivos, escolhemos o UFF para incluirmos as novas parametrizações tanto dos

tiofenos quanto da superfície de TiO₂, de modo que ambos os sistemas sejam tratados pelo mesmo campo de força e, portanto, possam ser utilizados conjuntamente nas simulações de dinâmica molecular.

A escolha do UFF para as moléculas de tiofeno leva então, por coerência, ao seu uso também com o TiO₂. No que segue realizamos a parametrização para o TiO₂ e para os oligômeros de tiofeno, mostrando as dificuldades encontradas ao longo do caminho. Descrevemos inicialmente a parametrização do TiO₂ por se mostrar uma tarefa mais simples que a encontrada para os tiofenos, como veremos adiante. Denominamos o campo de força assim obtido por UFFn (UFF-Nanomol).

5.1 Sistemas de TiO₂-Anatase

Nesta seção procedemos à parametrização dos sistemas de TiO₂ através do campo de força, iniciando pelo modelo mais simples, o cristal de TiO₂-anatase. A estrutura do cristal foi inicialmente otimizada para efeito de teste com o campo de força Universal (UFF).

Partimos da estrutura do cristal obtida experimentalmente [55] com célula convencional tetragonal de dimensões $a = b = 3,785 \text{ \AA}$ e $c = 9,512 \text{ \AA}$ e contendo quatro átomos de titânio e oito de oxigênio, tal como mostrada na Figura 5.2, onde também são incluídos parâmetros estruturais importantes como os comprimentos de ligação Ti-O e ângulos entre átomos Ti-O-Ti e O-Ti-O.

As cargas parciais atribuídas aos átomos foram calculadas pelo método de equilíbrio de cargas (QEq), até que se verificasse a convergência das cargas atômicas e dos comprimentos de ligação no cristal com a otimização de geometria. A estrutura cristalina obtida exibe comprimentos de ligação Ti-O de $1,887 \text{ \AA}$ e $1,844 \text{ \AA}$, além de ângulos O-Ti-O de 176° e Ti-O-Ti de 92° , o que torna o arranjo atômico bastante diferente do experimental. Além disso, os parâmetros de rede são reduzidos a $a = b = 3,685 \text{ \AA}$ e $c = 7,785 \text{ \AA}$. Assim, estes resultados confirmam a necessidade de parametrização da estrutura do cristal, o que será apresentado a seguir.

Figura 5.2: Parâmetros de rede, comprimentos de ligação Ti-O e ângulos Ti-O-Ti e O-Ti-O determinados experimentalmente para o cristal de TiO₂-anatase.

5.1.1 Cargas Atômicas do Cristal de TiO₂

Por razões que serão descritas nas seções a respeito da parametrização de oligômeros de tiofeno, o uso do procedimento QEq não seria recomendável na simulação final do sistema híbrido de tiofeno e TiO₂. Assim, na parametrização do campo de força para o cristal de TiO₂-anatase, as cargas efetivas a serem atribuídas aos tipos de átomo Ti6+4 e O₃ foram calculadas pelo método de Hirshfeld a partir da densidade de carga obtida em cálculo *ab initio* no pacote ABINIT sem relaxação da estrutura do cristal. A estrutura e parâmetros de rede utilizados para este cálculo foram otimizados com o método *ab initio* PAW, como mostramos no Capítulo 3.

Tabela 5.1: Cargas atômicas de Hirshfeld e do esquema de Equilíbrio de Cargas (QEq) no cristal de TiO₂-anatase.

Átomo	Carga (<i>e</i>)	
	Hirshfeld	QEq
Ti	0,3286	1,1242
O	-0,1643	-0,5621

Apenas por completeza, entretanto, apresentamos na Tabela 5.1 as cargas atômicas de Hirshfeld e aquelas obtidas com o esquema QEq no pacote Cerius² para o cristal. Devido à proporção 1:2 entre os átomos de Ti e de O no cristal temos a carga de Ti com o dobro do valor (em módulo) daquela dos átomos de oxigênio. As cargas de Hirshfeld são sempre muito menores que as do QEq, da ordem de $\approx 29\%$.

5.1.2 Parametrização da Estrutura do Cristal de TiO₂

O UFF apresenta tipos de átomos apropriados à geometria local dos íons de titânio e oxigênio do cristal de TiO₂. A geometria octaédrica dos átomos de titânio, de número de coordenação seis, é obtida com o tipo de átomo Ti6+4, enquanto as ligações locais dos átomos de oxigênio, de número de coordenação três, podem ser representadas pela geometria tetraédrica do tipo de átomo O_3.

Devido à complexidade da estrutura do TiO₂, não há um procedimento direto para se associar os principais parâmetros estruturais do cristal (comprimentos de ligação Ti-O, ângulos Ti-O-Ti e O-Ti-O) aos parâmetros configurados para os termos de energia entre átomos ligados e não ligados do campo de força. Tivemos então que determinar o efeito da variação dos parâmetros associados às interações mais simples (que envolvem o menor número de átomos) sobre a geometria do cristal e os parâmetros de rede da célula tetragonal. Foi decidido manter-se a forma do potencial de van der Waals do UFF para os átomos do cristal, assim como foi realizado para os sistemas orgânicos, inclusive por que o grau de confiança nas modificações não poderia ser avaliado.

A parametrização das energias entre átomos ligados para os tipos de átomo Ti6+4 e O_3 não é definida explicitamente no UFF, mas calculada por meio de parâmetros mais gerais especificados para cada átomo. Desse modo, foi necessário descobrir os parâmetros associados às energias de ligação Ti-O e de ângulo simples O-Ti-O e Ti-O-Ti.

A Figura 5.3 mostra a dependência da energia entre átomos ligados com o compri-

Figura 5.3: Termos de energia associados aos tipos de átomo Ti6+4 e O_3 no campo de força UFF: (a) energia de estiramento em função da distância entre Ti e O; (b) Energia de ângulo simples Ti-O-Ti e O-Ti-O.

mento de ligação Ti-O (energia de estiramento) e com os ângulos Ti-O-Ti e O-Ti-O (energia de ângulo simples) para os tipos de átomo Ti6+4 e O_3 do UFF obtidas por inspeção da energia para diferentes geometrias entre os átomos no pacote Cerius². Tais curvas de energia permitiram que fossem determinadas as constantes de força, distância e ângulos de equilíbrio associadas à parametrização das energias de estiramento e de ângulo simples, dadas as formas funcionais associadas a cada termo de energia. A Tabela 5.2 mostra os parâmetros associados aos tipos de átomo Ti6+4 e O_3.

Poderíamos neste ponto realizar a parametrização que refletisse a máxima semelhança aos dados experimentais para o cristal. Entretanto, nosso objetivo final é a simulação de sistemas de superfícies de TiO₂, para os quais não existem dados experimentais precisos.

Nossas investigações da superfície de TiO₂-anatase foram realizadas através do método *ab initio* PAW que, como descrito no Capítulo 3, produz para o cristal uma célula ligeiramente diferente da experimental. Vimos também a importância de garantir dimensões relativas (b/c , c/a) compatíveis cristal-superfície, e assim nossa

Tabela 5.2: Parametrização das interações de estiramento e de ângulo simples para os tipos de átomo Ti6+4 e O_3 no campo de força UFF.

Termo de Energia	Tipos de Átomo	Forma Funcional	Parâmetros
Estiramento	Ti6+4 - O_3	harmônica	$K_{ij} = 534,829 \text{ kcal/mol.Å}^2$ $r_{0ij} = 1,9658 \text{ Å}$
Ângulo Simples	Ti6+4 - O_3 - Ti6+4	cosseno-harmônica	$K_{ijk} = 215,0307 \text{ kcal/mol}$ $\theta_{0ijk} = 104,5^\circ$
Ângulo Simples	O_3 - Ti6+4 - O_3	cosseno-periódica	$K_{ijk} = 245,2744 \text{ kcal/mol}$ $p = 4, b = 1$

opção foi realizar a parametrização tomando como base a geometria *ab initio*, tal como no caso da molécula de α -T4.

Para se obter com o campo de força os parâmetros de rede determinados com o método PAW ($a=b=3,809 \text{ Å}$ e $c=9,743 \text{ Å}$), foram modificados a distância de equilíbrio r_{0ij} para a energia de estiramento Ti6+4-O_3 e o ângulo de equilíbrio θ_{0ijk} para a energia de ângulo simples entre Ti6+4-O_3-Ti6+4. A parametrização foi dividida em dois passos: no primeiro foi obtido o parâmetro θ_{0ijk} para se ajustar a razão c/a ao valor obtido com o PAW, e no segundo encontramos o valor de r_{0ij} para o ajuste dos parâmetros de rede a e c , sendo que $a=b$ para a célula unitária de TiO₂.

As Figuras 5.4 e 5.5 mostram as mudanças nos parâmetros de rede e comprimentos de ligação Ti-O do cristal de TiO₂ quando se mudam θ_{0ijk} e r_{0ij} . Na faixa de valores em que foi necessário variar θ_{0ijk} para se efetuar a parametrização do campo de força, não se verifica modificação nos comprimentos de ligação Ti-O. Entretanto, a razão c/a é sujeita a mudanças significativas. O efeito da variação do ângulo Ti-O-Ti sobre c/a é percebida facilmente quando se considera que quaisquer grupos de átomos Ti-O-Ti têm um par Ti-O orientado na direção do parâmetro de rede c , enquanto o outro par é contido num plano paralelo à face ac (ou bc) da célula tetragonal (a projeção do segmento entre Ti e O na direção de a , ou b , tem comprimento $a/2$, ou $b/2$). Assim, verifica-se que, ao se afastar o ângulo Ti-O-Ti de 90° ,

Figura 5.4: Ajuste da razão entre parâmetros de rede c/a através do ângulo de equilíbrio θ_{0ijk} da energia de ângulo simples Ti-O-Ti.

aumenta-se o valor da razão c/a . O valor de θ_{0ijk} foi alterado de 104,5° para 127,5°, para o qual tem-se $c/a = 2,5579$, além dos ângulos Ti-O-Ti de 103,9° e O-Ti-O de 152,2°. No passo seguinte, a modificação de r_{0ij} de 1,9658 Å para 1,9717 Å permitiu o ajuste de ambos os parâmetros a e c aos valores de $a_0 = 3,809$ Å e $c_0 = 9,743$ Å, visto que todos os ângulos e a razão c/a permaneceram constantes. As distâncias finais entre Ti e O são dadas por $d_{eq} = 1,962$ Å (equatorial) e $d_{ap} = 1,965$ Å (apical). Comparadas aos valores de d_{eq} e d_{ap} obtidos com o PAW, estas distâncias correspondem a diferenças relativas de 0,5% e -2,2%, respectivamente.

Verificamos também o *bulk modulus* do cristal parametrizado com o campo de força. Seu valor de 130,8 GPa é compatível com o experimental de 178 ± 1 GPa obtido por Swamy e Dubrovinsky [81], o que indica que nosso cristal de TiO₂-anatase deve apresentar propriedades mecânicas adequadas.

Os resultados do campo de força parametrizado UFFn são apresentados na Tabela 5.3.

Figura 5.5: Ajuste dos parâmetros de rede a e c através da distância de equilíbrio r_{0ij} da energia de estiramento entre Ti-O. São mostrados valores dos parâmetros de rede a e c , de sua razão c/a , e das distâncias d entre Ti e O (equatorial e apical) normalizados em relação aos valores obtidos com o método PAW ($a_0 = 3,809$ Å, $c_0 = 9,743$ Å, $c_0/a_0 = 2,5579$, $d_{0eq} = 1,952$ Å e $d_{0ap} = 2,009$ Å).

Tabela 5.3: Parametrização do campo de força UFFn para o cristal de TiO₂-anatase (K_{ij} , r_{0ij} e θ_{0ijk}) e valores resultantes dos parâmetros de rede (a , c) da célula convencional, comprimentos de ligação Ti-O e ângulos Ti-O-Ti e O-Ti-O. São mostrados os valores experimentais [55] e os calculados com o método *ab initio* PAW.

	UFFn	PAW	Exp. [55]
K_{ij} (kcal/mol.Å ²)	534,829	-	-
r_{0ij} (Å)	1,9717	-	-
θ_{0ijk} (°)	127,5	-	-
a (Å)	3,809	3,809	3,785
c (Å)	9,743	9,743	9,512
c/a	2,558	2,558	2,513
Ti-O d_{eq} (Å)	1,962	1,952	1,980
Ti-O d_{ap} (Å)	1,965	2,009	1,934
Ti-O-Ti (°)	103,9	102,6	101,9
O-Ti-O (°)	152,2	154,8	156,2

5.1.3 Superfície (101) de TiO_2 -Anatase

A parametrização da estrutura de fatias de TiO_2 foi realizada de modo que as camadas internas mantenham os comprimentos de ligação Ti-O e os ângulos encontrados no cristal e que os átomos da superfície possam apresentar a geometria obtida por meio de cálculos *ab initio*. Além disso, os parâmetros de rede paralelos à superfície da fatia foram mantidos iguais às dimensões associadas à periodicidade dos átomos do cristal ao longo do plano (101). Acrescentamos ao campo de força tipos de átomos associados a átomos de titânio (Ti5_S) e oxigênio (O_3_S) com números de coordenação menores que os dos átomos do cristal. Ti5_S está ligado a cinco átomos de oxigênio (um O_3_S e quatro O_3), enquanto O_3_S está ligado a dois átomos de titânio (um Ti6+4 e um Ti5_S). As ligações, ângulos simples e ângulos de torção formados pelas combinações dos quatro tipos de átomo, Ti6+4, O_3, Ti5_S e O_3_S, nos permitiram então adequar a estrutura da superfície. A parametrização associada exclusivamente a Ti6+4 e O_3 foi mantida da otimização do cristal com o UFFn.

5.1.4 Cargas de Hirshfeld de Fatias de TiO_2 -Anatase

Para efetuar a parametrização dos átomos da superfície (101) de fatias de TiO_2 , calculamos as cargas de Hirshfeld para uma fatia de 7 camadas, sendo que a camada interna foi mantida fixa (CIF) e as demais foram relaxadas. A Tabela 5.4 mostra as cargas obtidas com pacote ABINIT, e destacadas em negrito estão as cargas pertencentes aos átomos da camada fixa. A identificação dos átomos segue aquela adotada no Capítulo 3 (Figura 3.7).

É interessante notar que as cargas dos átomos da camada fixa no interior da fatia de TiO_2 têm valores muito próximos daquelas dos átomos do cristal. Comparadas às cargas da camada intermediária, aquelas das camadas superficiais são as que apresentam maiores diferenças, embora limitadas a um máximo pouco menor que $\approx 0,05e$ tanto para os átomos de titânio como para os de oxigênio, e tais diferenças

Figura 5.6: Modelo da superfície (101) de TiO_2 : (a) tipos de átomos utilizados pelo campo de força e (b) identificação dos átomos na superfície. São mostrados somente os átomos da primeira camada.

são reduzidas à medida que se passa às camadas mais próximas do meio da fatia.

Antes de determinar as cargas efetivas para os átomos de superfície Ti5_S e O_3_S , devemos considerar que os tipos de átomo Ti6+4 e O_3 , encontrados no interior de acordo com as regras do campo de força, já estão associados às cargas do cristal, e que a fatia tenha carga total nula. Além do mais, a proporção entre os átomos com Ti6+4 e O_3 é de 1 para 2, assim como entre os átomos com Ti5_S e O_3_S , na fatia estequiométrica de TiO_2 . Por esses motivos e devido à semelhança entre as cargas do cristal e da fatia, adotaremos para os tipo de átomos da superfície os mesmos valores de carga do cristal.

Adotamos como modelo de parametrização uma fatia de TiO_2 de sete camadas em célula unitária ortorrômbica com 28 átomos de titânio e 56 átomos de oxigênio, com parâmetros de rede $a = 10,461 \text{ \AA}$ e $b = 3,809 \text{ \AA}$ no plano paralelo à superfície e parâmetro c suficientemente grande para que não haja interação entre as fatias em células vizinhas. Devido à complexidade da estrutura da superfície, foi selecionado um conjunto representativo de distâncias e ângulos entre átomos da superfície que

Tabela 5.4: Cargas atômicas na fatia de TiO₂-anatase de 7 camadas com superfície (101) e camada interna fixa. As cargas dos átomos da camada fixa são mostrados em negrito.

Camadas	Átomo	Carga (<i>e</i>)
1 e 7	O01, O28	-0,1747
	Ti01, Ti14	0,3750
	O02, O27	-0,1940
	O03, O26	-0,1864
	Ti02, Ti13	0,3301
	O04, O25	-0,1271
2 e 6	O05, O24	-0,1778
	Ti03, Ti12	0,3161
	O06, O23	-0,1643
	O07, O22	-0,1692
	Ti04, Ti11	0,3307
	O08, O21	-0,1522
3 e 5	O09, O20	-0,1702
	Ti05, Ti10	0,3249
	O10, O19	-0,1631
	O11, O18	-0,1662
	Ti06, Ti09	0,3314
	O12, O17	-0,1581
4	O13, O16	-0,1684
	Ti07, Ti08	0,3280
	O14, O15	-0,1646

permitisse aproximar razoavelmente a estrutura otimizada com o campo de força daquela obtida pelo cálculo *ab initio*. O procedimento de parametrização consiste em ajustar o ângulo de torsão entre Ti1-O2-Ti1'-O1, seguido de ângulos simples Ti-O-Ti e O-Ti-O e comprimentos de ligação Ti-O selecionados. Estes passos são repetidos até que se obtenha uma estrutura adequada. Os parâmetros do campo de força UFFn assim obtidos para os sistemas de TiO₂ (cristal e fatias com superfície (101)) são apresentados no Apêndice A e os parâmetros estruturais da superfície são mostrados na Tabela 5.5.

Os parâmetros estruturais da superfície obtida com método *ab initio* e com o campo de força UFFn mostram uma boa semelhança. O cálculo empírico reproduz bem (dentro de um critério de 0,01 Å para distâncias e 5° para ângulos) a maioria

Tabela 5.5: Otimização da geometria da superfície (101) de uma fatia de TiO₂ de sete camadas com o método *ab initio* PAW e com o campo de força parametrizado UFFn. Os parâmetros estruturais em negrito foram tomados como referência na parametrização da superfície.

Parâmetro	Átomos	PAW	CF
Comprimentos de Ligação (Å)	Ti1-O1	1,840	1,840
	Ti1-O2	1,992	1,992
	Ti1-O3	2,070	1,961
	Ti2-O1	1,866	1,866
	Ti2-O2	2,018	2,016
	Ti2-O3	1,946	1,963
Ângulos (°)	Ti1-O1-Ti2	102,1	107,6
	Ti1-O2-Ti1'	146,0	145,9
	Ti1-O2-Ti2	102,0	100,0
	Ti1-O3-Ti2	101,7	102,9
	Ti2-O3-Ti2'	156,1	152,0
	O1-Ti1-O2	100,7	100,8
	O1-Ti1-O3	166,7	176,6
	O2-Ti1-O3	76,5	78,4
	O2-Ti1-O2'	146,0	145,9
	O1-Ti2-O2	107,8	104,0
	O1-Ti2-O3	97,3	99,5
	O2-Ti2-O3	78,7	77,8
	O3-Ti2-O3'	156,1	152,0
	O2-Ti1-O2'	146,1	144,7
	O1-Ti2-O2	103,7	99,4
	O2-Ti2-O3	79,7	76,9
	O1-Ti2-O3	97,6	100,6
	O3-Ti2-O3'	156,7	148,5
Torsão (°)	Ti1-O2-Ti1-O1	51,5	51,5

dos parâmetros que haviam sido tomados como valores de referência para se realizar a parametrização. Assim consideramos que os resultados do UFFn para o TiO₂ são bastante adequados e podemos passar agora para a parametrização dos sistemas orgânicos.

5.2 Protótipo de Parametrização de Polímeros Conjugados: Bifenil

Os campos de força padrão devem reproduzir bem sistemas moleculares principalmente a base de carbono e hidrogênio, mas não necessariamente a classe que nos interessa aqui, a saber, sistemas poliméricos conjugados. Nesse caso em particular, como visto para os tiofenos no Capítulo 4, um dos principais parâmetros estruturais, de relevância para as características eletrônicas, é o ângulo entre anéis: a deslocalização eletrônica ao longo da cadeia e portanto fenômenos óticos e de transporte dependem basicamente desse ângulo [82].

Um composto paradigmático para essa representação é o fenileno e seus oligômeros, a partir do bifenil (Figura 5.8). Sabe-se que tais moléculas apresentam um ângulo entre anéis de cerca de 44° [83], resultado este que é razoavelmente bem descrito por cálculos DFT [67, 84] mesmo sem correlação eletrônica. Os resultados experimentais são muito bem reproduzidos por cálculos *ab initio* com correlação eletrônica, como veremos adiante. Os campos de força padrão também são parametrizados, assim, de modo a dotar as moléculas de tal torsão. Entretanto, as barreiras de torsão a 0° e 90° são altamente superestimadas, de ≈ 300 a 400% , o que claramente pode gerar problemas na dinâmica em temperatura, e na configuração final de filmes e cristais.

Assim, o dímero de para-fenileno, ou seja, o bifenil, constitui uma boa escolha para se estabelecer um procedimento para a parametrização em campo de força de polímeros conjugados em anéis. A otimização de estrutura do bifenil cristalino também permite verificar se o campo de força é apropriado para se descrever as interações entre átomos não-ligados, uma vez que na determinação da estrutura cristalina as interações intra-moleculares apresentam um papel importante.

Nosso procedimento de parametrização segue a seguinte estratégia:

- Obter as propriedades estruturais do modelo através de cálculo *ab initio* apro-

priado e com o campo UFF, e analisar as diferenças.

- Identificar os principais potenciais responsáveis pelas diferenças existentes.
- Reparametrizar aqueles potenciais introduzindo novos tipos para os elementos afetados, em número menor possível.

Um esquema que representa o procedimento de parametrização é encontrado na Figura 5.7.

Figura 5.7: Esquema do procedimento de reparametrização do campo de força UFF.

Figura 5.8: Molécula de bifenil (P2): esferas maiores de carbono, menores de hidrogênio; em cinza escuro os átomos utilizados para definir o ângulo de torção ϕ . Nota-se a importância provável das interações não ligadas para os átomos de hidrogênio internos.

Para o bifenil focalizamos então o ângulo de torção entre os anéis, indicado na Figura 5.8 como ϕ . A energia de torção associada à variação deste ângulo é a componente da energia total que deve ser ajustada, para que o uso do campo de força nos permita reproduzir a energia potencial de torção calculada pelo método *ab initio* escolhido, que será o método HF-MP2 pela inclusão da correlação eletrônica.

Figura 5.9: Energia potencial de torção da molécula de bifenil obtida pelo método HF-MP2/6-31G(d,p), em função do ângulo de torção ϕ (ver texto).

A Figura 5.9 mostra a variação da energia potencial de torção da molécula de bifenil calculada por método HF-MP2 com base 6-31G(d,p), obtida da energia total da molécula calculada para cada ângulo de torção fixo, tomado de um conjunto de valores no intervalo de 0° a 90° em passos de 5° , e permitindo que a estrutura dos anéis fosse totalmente relaxada para cada ângulo de torção ϕ . Devido à simetria dos anéis em torno do eixo da molécula, a energia potencial tem período de 180° e pode ser descrita por uma função par de ϕ . As barreiras de torção têm alturas de 0,169 eV em 0° e 0,084 eV em 90° em relação ao mínimo de energia global (associado na figura à energia de 0 eV). O ângulo de torção de equilíbrio localiza-se em 44° e foi calculado através da relaxação completa da estrutura do bifenil. As barreiras de torção encontradas são pelo menos três vezes maiores que a energia térmica de um sistema à temperatura de 300 K. Para uma molécula com esta energia ($\approx 0,026$ eV), o ângulo de torção estaria com alta probabilidade entre 31° e 60° e com probabilidade baixa, mas não nula, de completar um giro. Com o UFF padrão as barreiras são muito maiores ($\approx 0,67$ eV a 0° e $\approx 0,12$ eV a 90°), virtualmente impedindo o giro a 0° para a molécula isolada.

Figura 5.10: Modelo da molécula de bifenil: (a) Tipos de átomos utilizados pelo campo de força e (b) Identificação dos átomos no modelo.

A geometria da molécula completamente relaxada pelo método HF-MP2 foi tomada como referência para a parametrização dos comprimentos de ligação, ângulos simples entre átomos e o ângulo de torção de equilíbrio entre anéis. Foi criado um novo tipo de átomo (C_P) associado aos átomos de carbono α que ligam os dois anéis (Figura 5.10 (a)). Os demais átomos de carbono são associados ao tipo de átomo C_R já existente no UFF para o carbono do anel de benzeno e os átomos de hidrogênio ao tipo de átomo H_. A parametrização de C_P deve permitir obter-se o mesmo comprimento de ligação entre os átomos de carbono α (1,477 Å), dada pela distância C01-C11 mostrada na Figura 5.10 (b), e principalmente o ângulo de torção de equilíbrio (44°), ambos encontrados na molécula relaxada com o método *ab initio*.

Para o ajuste da distância C01-C11, a molécula foi relaxada com um campo de força em que o tipo de átomo C_P apresenta inicialmente a mesma parametrização de C_R e mantendo-se o ângulo ϕ fixo em 44°. A distância de equilíbrio C_P-C_P no termo de energia de estiramento foi então ajustada de modo que a distância C01-C11 fosse de 1,477 Å após a minimização de energia da molécula.

Os comprimentos de ligação e ângulos simples entre átomos para a estrutura do bifenil otimizada com o método HF-MP2 e com o campo de força parametrizado UFFn são mostrados nas Tabelas 5.6 e 5.7. Observa-se um ótimo acordo entre

Tabela 5.6: Comprimentos de ligação (em Å) na molécula de bifenil com geometria otimizada pelo método HF-MP2/6-31G(d,p) e pelo campo de força parametrizado UFFn.

Ligações	HF-MP2	UFFn
C01-C02	1,403	1,407
C02-C03	1,395	1,399
C03-C04	1,396	1,397
C01-C11	1,477	1,477
H02-C02	1,084	1,083
H03-C03	1,083	1,083
H04-C04	1,083	1,083

Tabela 5.7: Ângulos simples (em graus) entre átomos na molécula de bifenil com geometria otimizada pelo método HF-MP2/6-31G(d,p) e pelo campo de força parametrizado UFFn.

Ângulos	HF-MP2	UFFn
C01-C02-C03	120,6	120,4
C02-C03-C04	120,2	120,1
C03-C04-C05	119,7	120,0
C06-C01-C02	118,8	119,0
C11-C01-C02	120,6	120,5
C01-C02-H02	119,3	120,5
H02-C02-C03	120,1	119,1
C02-C03-H03	119,8	120,0
H03-C03-C04	120,0	119,9
C03-C04-H04	120,2	120,0

as distâncias obtidas com o HF-MP2 e CF, sendo a maior diferença entre valores (0,004 Å) apresentada pelos pares de átomos de carbono, enquanto as ligações H-C são praticamente idênticas. Os ângulos internos do anel delimitado pelas ligações entre átomos de carbono diferem entre si no máximo por $0,3^\circ$, e seus valores são próximos a 120° , sendo C06-C01-C02 o menor ângulo, devido à repulsão entre os átomos de hidrogênio ligados aos carbonos nas posições “orto” em anéis vizinhos. O efeito da repulsão entre átomos de hidrogênio também é verificado pelo menor valor de H02-C02-C03 (119°) em relação aos demais ângulos entre um átomo de

hidrogênio e dois de carbono do anel ($\approx 120^\circ$).

Passemos agora ao ângulo de torção: vemos da Figura 5.8 que esse ângulo é ditado por três interações, uma ligada - energia potencial de torção da eq. (2.7) - e duas não ligadas - a energia eletrostática e a de van der Waals, principalmente entre os átomos de hidrogênio internos. A parametrização poderia atingir as três, em princípio, mas isso exigiria parâmetros referentes a interações muito mais gerais, e que afetariam também interações inter-moleculares: nossa opção foi estreitar a reparametrização aos átomos C_P e modificar apenas o potencial (ligado) de torção.

Para que se possa reproduzir com o campo de força a energia potencial de torção calculada pelo método *ab initio* é necessário inicialmente conhecer a contribuição dos demais termos de energia a serem somados à energia de torção entre anéis. A estrutura do bifenil foi então otimizada com o campo de força UFF, já modificado os parâmetros de potenciais ligados, mantendo-se o ângulo de torção ϕ fixo em cada um dos valores escolhidos para o levantamento da energia potencial com HF-MP2.

Para cada um destes ângulos foram obtidas as frações da energia total do campo de força entre átomos ligados (aqui, os termos de energia são aqueles relacionados a comprimentos de ligação, ângulos simples e de torção, excluídas as contribuições de torção dos átomos relacionados ao ângulo ϕ) e as energias eletrostática e de van der Waals. A Figura 5.11 mostra o resultado desta separação em função do ângulo de torção entre anéis.

Podemos agora associar uma *função ligada de torção que ajustaria idealmente o campo de força* ao resultado *ab initio*: essa função é a diferença entre a energia potencial de torção obtida com o método HF-MP2, e estas contribuições de energia do CF somadas.

A energia de torção foi ajustada a uma expansão em cossenos de acordo com a função *diedral-deslocada* (expressão (2.7) definida no Capítulo 2) disponível para uso com campo de força no pacote Cerius², resultando na energia de torção entre anéis mostrada na figura. Como se vê, a energia total calculada pelo CF parametrizado para a molécula de bifenil apresenta as mesmas alturas de barreiras de potencial

Figura 5.11: Energia total em função do ângulo de torsão entre anéis para a molécula de bifenil obtida pelo método HF-MP2/6-31G(d,p) e pelo campo de força UFFn parametrizado neste trabalho. São mostradas também a soma das energias das interações entre átomos ligados (sem a energia de torsão entre anéis), eletrostática e van der Waals encontradas pelo campo de força, a diferença entre o potencial obtido por HF-MP2/6-31G(d,p) e estas contribuições de energia, e resultado para a energia de torsão entre anéis parametrizada no campo de força. Deve-se notar que cada curva foi deslocada de modo que seu mínimo corresponda à energia de 0 kcal/mol por conveniência de visualização.

em 0° e 90° que o potencial de torsão *ab initio*. Além disso, a minimização de energia com este CF permite obter a estrutura da molécula com o ângulo de torsão de equilíbrio de 44° .

Essa parametrização precisa agora ser validada para outro sistema correlato. No nosso caso, a parametrização foi então verificada para o sistema cristalino de bifenil, mostrado na Figura 5.12. O cristal é constituído de duas moléculas de bifenil em célula unitária monoclinica com parâmetros de rede $a=8,12$ Å, $b=5,64$ Å, $c=9,47$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta = 95,4^\circ$ obtidos experimentalmente [85]. O cristal de bifenil apresenta moléculas planas e simetria $P2_1/c$. O arranjo molecular exhibe uma

Figura 5.12: Bifenil cristalino. (a) Célula unitária monoclinica com ângulo $\beta = 95,4^\circ$. (b) Outra vista da célula unitária mostrando o ângulo de colocação δ , o ângulo intermolecular ϕ e o vetor intermolecular $\vec{v}$.

Tabela 5.8: Parâmetros estruturais das moléculas de bifenil cristalino e parâmetros de rede da célula unitária monoclinica. Os valores obtidos com o campo de força parametrizado neste trabalho são comparados a valores experimentais [85].

Método	UFFn	Exp. [85]
Parâmetros de rede	$a=7,69 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b=5,55 \text{ \AA}, \beta = 90,1^\circ$ $c=9,47 \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$	$a=8,12 \text{ \AA}, \alpha = 90^\circ$ $b=5,64 \text{ \AA}, \beta = 95,4^\circ$ $c=9,47 \text{ \AA}, \gamma = 90^\circ$
Distância intermolecular (Å)	4,74	4,94
Vetor intermolecular ^a	(0,50, 0,50, 0,00)	(0,50, 0,50, 0,00)
Ângulo intermolecular ($^\circ$)	54,4	$66,8 \pm 1,0$
Ângulo de colocação ($^\circ$)	62,8	$56,9 \pm 1,0$

^a As componentes do vetor intermolecular são expressas como frações dos comprimentos dos vetores primitivos ao longo das arestas da célula unitária.

estrutura do tipo “espinha-de-peixe” com ângulo de colocação δ de $\approx 57^\circ$ e ângulo intermolecular ϕ de $\approx 67^\circ$.

Os resultados da aplicação do campo de força parametrizado ao bifenil cristalino são apresentados na Tabela 5.8. A otimização da célula unitária levou a uma redução dos parâmetros de rede a e b em 5,3% e 1,6% dos valores experimentais,

respectivamente, além da mudança do ângulo β para $90,1^\circ$, transformando praticamente a célula monoclinica em uma tetragonal. A célula unitária obtida com o UFFn apresenta um volume menor que o experimental, o que implica entretanto um aumento na densidade do cristal de apenas 6,8%. Observa-se na Figura 5.12 que as dimensões a e b estão diretamente relacionadas à separação entre moléculas vizinhas dispostas lado a lado, de modo que a redução destes parâmetros de rede está associada a uma atração intermolecular mais forte que a real.

Por outro lado, com o UFFn obtém-se moléculas de bifenil planas, e não há ocorrência de dimerização, visto que o vetor intermolecular liga o vértice da face ab ao seu centro, de modo que as moléculas mantêm distâncias iguais em relação a suas vizinhas emparelhadas. As moléculas se dispõem em um arranjo “espinha-de-peixe”, verificado através dos ângulos intermolecular e de colocação, com um desvio no ângulo de colocação de cerca de $5,9^\circ$, aumentando o ângulo entre os planos médios de moléculas vizinhas (ângulo intermolecular).

A partir da comparação das estruturas obtidas experimentalmente e pelo CF para o bifenil cristalino, espera-se que a parametrização realizada neste trabalho seja bastante adequada à simulação de dinâmica molecular para este sistema. Passamos agora ao modelo de interesse neste trabalho específico, em que temos além de carbono e hidrogênio também o átomo de enxofre.

5.3 Sistemas de Tiofeno: Primeira Visita

Como visto no Capítulo 4 também aqui devemos nos preocupar com reproduzir os ângulos de torsão entre pares de anéis vizinhos na estrutura de equilíbrio da molécula, visto que são parâmetros estruturais com forte influência sobre a deslocalização dos elétrons π ao longo da molécula. Devido à existência de diferentes conformações de equilíbrio dos oligômeros, associadas principalmente à orientação entre anéis vizinhos, a estabilidade relativa entre elas, tal como averiguada pela comparação de energias totais em cálculos de primeiros princípios, deve ser mantida

nos resultados do campo de força.

Finalmente, deve-se observar que o campo de força possa ser utilizado para oligômeros de tiofeno com cadeias de diferentes comprimentos, inclusive o polímero “infinito”, embora se tenha que escolher um dos oligômeros como modelo para se efetuar a parametrização. Aqui tomamos como referência o oligômero de quatertiofeno, já que nele temos o primeiro oligômero que apresenta dois tipos de ângulo entre anéis: *interno*, entre dois monômeros de conectividade igual (até anéis primeiros vizinhos), e *externo*, entre um monômero interno (ligado a dois anéis) e um externo (que tem maior liberdade de giro). No que segue descrevemos o procedimento de parametrização adotado e os resultados obtidos.

5.3.1 Parametrização com Cargas Padrão UFF

A parametrização dos tipos de átomos para a molécula de quatertiofeno (α -T4), mostrada na Figura 5.13, foi realizada a partir das estruturas obtidas pelo método *ab initio* HF-MP2 com base 6-31G(d,p) descritas no Capítulo 4, seção 4.2. As distâncias e ângulos de equilíbrio, utilizados como parâmetros para os termos de energia de ligação e de ângulo simples, são dados pelas médias das distâncias e dos ângulos medidos entre átomos do modelo. A energia de torsão entre anéis foi obtida a partir do potencial de torsão entre os anéis internos da molécula de quatertiofeno.

Figura 5.13: Estrutura da molécula de quatertiofeno. São mostrados os três ângulos de torsão entre anéis encontrados na molécula.

Para se obter a parametrização do termo de energia de torsão em torno dos carbonos ligando dois anéis foi adotado o procedimento análogo ao utilizado com a molécula de bifenil, em função do ângulo de torsão interno ϕ_2 . A curva de energia de torsão foi agora construída variando ϕ_2 , mantendo todos os demais parâmetros estruturais rígidos. As componentes de energia consideradas neste procedimento são mostradas na Figura 5.14, juntamente com as curvas de energia total *ab initio* e do campo de força parametrizado para a molécula de α -T4.

Figura 5.14: Energia total em função do ângulo de torsão interno para a molécula de quatertiofeno obtida pelo método HF-MP2/6-31G(d,p) e pelo campo de força parametrizado neste trabalho. São mostradas também as curvas de energia de Coulomb e de van der Waals calculadas com o campo de força. Os ângulos externos são mantidos fixos no valor do mínimo de energia total. Deve-se notar que cada curva foi deslocada de modo que seu mínimo corresponda à energia de 0 kcal/mol por conveniência de visualização.

A Figura 5.15 mostra a identificação dos átomos de carbono, enxofre e hidrogênio na molécula de α -T4 (a), além dos tipos de átomos utilizados pelo campo de força (b) que são associados a cada átomo do modelo de acordo com sua vizinhança. As etiquetas da figura serão utilizadas na comparação das geometrias moleculares (ligações e ângulos) obtidas por diferentes métodos.

(a) Nomenclatura dos átomos.

(b) Tipos de átomos.

Figura 5.15: Modelo da molécula de quatertiofeno: (a) identificação dos átomos na molécula e (b) tipos de átomos utilizados pelo campo de força.

As Tabelas 5.9, 5.10 e 5.11 mostram os parâmetros estruturais da molécula de α -T4 obtidos da otimização de geometria com o método HF-MP2/6-31G(d,p) e com o campo de força parametrizado neste trabalho. Os comprimentos de ligação e ângulos simples são obtidos de dois anéis da molécula (um externo e um interno), enquanto os ângulos de torção foram tomados entre os quatro anéis de tiofeno. Há um ótimo acordo entre as geometrias obtidas com o CF parametrizado e com o método *ab initio* tomado como referência, o que se observa pelas pequenas diferenças entre os valores. Como o resultado para o modelo é bastante coerente, passamos agora à validação para outros sistemas.

Tabela 5.9: Comprimentos de ligação (em Å) na molécula de quatertiofeno com geometria otimizada pelo método HF-MP2/6-31G(d,p) e pelo campo de força parametrizado (CF).

Ligação	HF-MP2	CF
S01-C02	1,734	1,741
C02-C03	1,386	1,391
C03-C04	1,414	1,414
C04-C05	1,378	1,377
C05-S01	1,717	1,716
C03-H03	1,081	1,082
C04-H04	1,080	1,082
C05-H05	1,078	1,081
C02-C12	1,447	1,461
S11-C12	1,735	1,740
C12-C13	1,387	1,390
C13-C14	1,408	1,415
C14-C15	1,388	1,390
C15-S11	1,735	1,740
C13-H13	1,082	1,082
C14-H14	1,082	1,082
C15-C25	1,445	1,462

Como primeiro teste, foi calculada a estrutura da molécula de bitiofeno com o campo de força parametrizado neste trabalho. A Tabela 5.12 mostra os parâmetros estruturais (comprimentos de ligação e ângulos simples entre átomos e o ângulo de torção entre anéis) que descrevem a geometria obtida para a molécula de bitiofeno utilizando-se o método HF-MP2 e campo de força. Também são mostrados os parâmetros estruturais determinados experimentalmente. Comparando-se os resultados quântico e clássico, verifica-se que os comprimentos de ligação estão bem descritos, assim como os ângulos simples. Verifica-se ainda um ótimo acordo entre os valores de ângulo de torção entre anéis para as estruturas obtidas por HF-MP2 e pelo campo de força.

Antes de passar adiante, notamos um ponto que é muito relevante, a saber, que a diferença de energia entre os mínimos nas configurações quase-antiparalela (A) e quase-paralela (P), assim como a barreira a ser ultrapassada entre uma e outra configuração, são muito bem descritas por este novo CF, o que nos leva à conclusão

de que em um gás rarefeito (equivalente às moléculas isoladas) a proporção entre configurações seria mantida equivalente à prevista (70% A e 30% P) [86].

Tabela 5.10: Ângulos simples entre átomos (em $^{\circ}$) na molécula de quatertiofeno com geometria otimizada pelo método HF-MP2/6-31G(d,p) e pelo campo de força parametrizado (CF).

Ângulo	HF-MP2	CF
C05-S01-C02	92,1	93,0
S01-C02-C03	110,6	109,3
C02-C03-C04	113,0	113,8
C03-C04-C05	112,6	112,7
C04-C05-S01	111,7	111,2
S01-C02-C12	121,0	122,0
C12-C02-C03	128,4	128,7
C02-C03-H03	122,4	121,9
H03-C03-C04	124,5	124,3
C03-C04-H04	124,3	124,3
H04-C04-C05	123,1	123,0
C04-C05-H05	128,2	128,6
H05-C05-S01	120,1	120,2
C15-S11-C12	92,3	93,7
S11-C12-C13	110,7	109,3
C12-C13-C14	113,2	113,8
C13-C14-C15	113,2	113,9
C14-C15-S11	110,6	109,2
S11-C12-C02	120,9	121,9
C02-C12-C13	128,5	128,9
C12-C13-H13	122,3	121,8
H13-C13-C14	124,4	124,4
C13-C14-H14	124,4	124,3
H14-C14-C15	122,4	121,8
C14-C15-C25	128,4	128,8
C25-C15-S11	121,0	121,9

Tabela 5.11: Ângulos de torção entre anéis (em $^{\circ}$) na molécula de quatertiofeno com geometria otimizada pelo método HF-MP2/6-31G(d,p) e pelo campo de força parametrizado (CF).

Ângulo	HF-MP2	CF
S01-C02-C12-S11	144,4	143,2
S11-C15-C25-S21	146,9	144,0
S21-C22-C32-S31	-144,5	-144,2

Tabela 5.12: Otimização da geometria da molécula de bitiofeno isolada com o método *ab initio* HF-MP2 e campo de força parametrizado (CF). Os parâmetros estruturais são comparados a valores experimentais obtidos por difração de elétrons [65].

Parâmetro	Átomos	HF-MP2	CF	Exp. [65]
Comprimentos de Ligação (Å)	C02-C12	1,450	1,457	1,456
	C02-C03	1,385	1,390	1,370
	C03-C04	1,415	1,413	1,452
	C04-C05	1,377	1,377	1,363
	C05-S01	1,717	1,716	1,719
	S01-C02	1,733	1,738	1,733
	C03-H03	1,081	1,082	1,124
	C04-H04	1,080	1,082	1,123
	C05-H05	1,078	1,080	1,122
	C05-S01-C02	92,1	92,8	91,7
Ângulos ($^{\circ}$)	C02-C03-C04	111,8	113,6	111,9
	C03-C04-C05	112,5	112,6	112,3
	C04-C05-S01	111,7	111,4	112,3
	S01-C02-C03	110,6	109,6	111,8
	C12-C02-C03	128,4	128,9	126,3
	C02-C03-H03	122,4	121,9	123,1
	C03-C04-H04	124,3	124,4	123,6
	S01-C02-C12	120,2	121,5	-
Torsão ($^{\circ}$)	S01-C02-C12-S11	141,7	141,8	148(3)

A seguir aplicaremos o campo de força parametrizado (CF) aos cristais moleculares de bitiofeno (α -T2) e quatertiofeno (α -T4), uma vez que nestes sistemas as interações inter-moleculares têm um papel preponderante no empacotamento das moléculas. A otimização dos parâmetros de rede e da estrutura dos oligômeros foi realizada sem a imposição de vínculos de simetria e a geometria inicial é aquela determinada experimentalmente.

As Tabelas 5.13 e 5.14 mostram os parâmetros estruturais obtidos para os dois sistemas cristalinos. O cristal de α -T2 apresenta densidade maior que a experimental, sobretudo pelo aumento de 13° no ângulo β , embora o parâmetro a também tenha aumentado sensivelmente. Já o cristal de α -T4 tem uma densidade pouco menor que o valor experimental, devido aos parâmetros de rede b e c , mesmo com uma redução significativa em a . A disposição das moléculas se mantém semelhante

Tabela 5.13: Parâmetros estruturais obtidos da otimização da célula unitária do cristal de bitiofeno (α -T2) com o campo de forças parametrizado (CF). São apresentados os parâmetros de rede a , b , c e ângulos α , β , γ da célula unitária, sua densidade ρ e volume V , o ângulo de colocação δ e o ângulo entre os planos médios de moléculas vizinhas θ . Para comparação são incluídos os dados experimentais [87].

	CF	Exp. [87]
a (Å)	9,616	7,734(4)
b (Å)	4,968	5,729(3)
c (Å)	8,740	8,933(5)
$\alpha=\gamma$ ($^\circ$)	90,0	90,0
β ($^\circ$)	119,3	106,72(4)
V (Å ³)	364,0	379,0(3)
ρ (g/cm ³)	1,517	1,457
δ ($^\circ$)	53,6	59,4
θ ($^\circ$)	72,9	61,2

Tabela 5.14: Parâmetros estruturais obtidos da otimização da célula unitária do cristal de quatertiofeno (α -T4) com o campo de forças parametrizado (CF). São apresentados os parâmetros de rede a , b , c e ângulos α , β , γ da célula unitária, sua densidade ρ e volume V , o ângulo de colocação δ e o ângulo entre os planos médios de moléculas vizinhas θ . Para comparação são incluídos os dados experimentais (sistema de α -4T/LT na Ref. [88]).

	CF	Exp. [88]
a (Å)	5,174	6,085(2)
b (Å)	8,655	7,858(2)
c (Å)	33,232	30,483(8)
$\alpha=\gamma$ ($^\circ$)	90,0	90,0
β ($^\circ$)	94,07	91,81(2)
V (Å ³)	1484,3	1456,8(7)
ρ (g/cm ³)	1,479	1,507
δ ($^\circ$)	51,0	58,5
θ ($^\circ$)	78,0	63,1

à encontrada experimentalmente, ou seja, com moléculas planares em um arranjo do tipo “espinha-de-peixe”. Isto indica que o campo de força também é adequado para descrever a estrutura cristalina de oligômeros de tiofeno.

Finalmente, poderíamos esperar que este CF reproduzisse bem o comportamento

de oligômeros de α -T4 em outras situações e, em particular, na de nosso interesse. Entretanto, não foi o que se deu. Adiantando sobre os resultados do Capítulo 6, procedemos à deposição de moléculas de α -T4 sobre a superfície (101) de TiO_2 -anatase mostrada na Figura 5.16(a). Nossos resultados previam que as moléculas acabariam por assumir conformações com um maior número de ângulos de torção quase-paralelos, conforme o histograma de ângulos de torção entre anéis de tiofeno vizinhos da Figura 5.16(b), principalmente na primeira camada depositada, adjacente à superfície. Sendo a superfície de TiO_2 polar, isto poderia estar relacionado à interação orgânico-óxido, entretanto a morfologia produzida era suficientemente particular para que merecesse investigação mais profunda. Notamos que essa proporção que favorecia a conformação quase-paralela se mantinha nas camadas superiores, e analisando o comportamento das moléculas no decorrer da dinâmica, notamos que esse comportamento surgia já nos pequenos agregados moleculares, ainda distantes da superfície previamente à adsorção. Isto nos levou à investigação do quatertiofeno isolado e das energias associadas às diversas conformações da molécula.

(a) Deposição de α -T4 em TiO_2

(b) Histograma de ângulos de torção

Figura 5.16: Deposição de oligômeros de α -T4 sobre a superfície (101) de TiO_2 e histograma de ângulos de torção entre anéis de tiofeno vizinhos ao final da simulação de dinâmica molecular.

5.4 Sistemas de Tiofeno: Segunda Visita

A Figura 5.17 mostra os diagramas de cada contribuição para a energia total da molécula isolada de α -T4. Os diagramas são construídos de forma que as curvas de energia estão associadas à variação do ângulo de torção interno (ϕ_2) entre 0 e 180°. Para cada diagrama um dos ângulos de torção externo é mantido fixo em um valor específico de 0, 34,8, 60, 90, 120, 147 ou 180°. O outro ângulo de torção é sempre mantido em 138,9°. Verificamos que as curvas de energia total para $120^\circ \leq \phi_1 \leq 180^\circ$ apresentam um mínimo global em $\phi_2 \approx 140^\circ$, o que corresponde à configuração de anéis internos quase-antiparalela. Entretanto, para $0^\circ \leq \phi_1 \leq 60^\circ$, o mínimo global para a energia total passa a ser $\phi_2 \approx 40^\circ$, ou seja, agora a conformação mais estável da molécula em relação ao par de anéis internos se dá quando estes estão com orientação quase-paralela. Este resultado está em desacordo com os resultados dos cálculos *ab initio* para a energia total de diferentes conformações de cada oligômero. Dentre as principais contribuições para a energia total, verificamos que os perfis das curvas de energia da interação de van der Waals e daquela associada à torção entre anéis não apresentam dependência com o ângulo ϕ_1 . Entretanto a faixa de variação da energia eletrostática com ϕ_2 entre 0 e 180° passa a depender também do valor de ϕ_1 . Vendo de outra forma, a curva de energia total e a diferença entre mínimos é dada basicamente pela interação semiclássica de interação eletrostática.

Com esses resultados, decidimos reexaminar a estrutura de cargas atômicas do oligômero utilizada com o campo de força. Para tal, as cargas na molécula de quatertiofeno (α -T4) na conformação de anéis vizinhos quase-antiparalelos foram determinadas pelos métodos de Löwdin e de Hirshfeld com cálculo *ab initio* MP2/6-31G(d,p) e comparadas àsquelas utilizadas no UFF, determinadas pelo esquema de equilíbrio de cargas (QEq). Seus valores são mostrados na Tabela 5.15.

Há diferenças quantitativas significativas entre as cargas dos átomos de carbono C_α e de enxofre obtidas pelos diferentes métodos *ab initio*, entretanto o problema maior é a discrepância qualitativa entre o resultado do QEq e os *ab initio*. Con-

Figura 5.17: Diagramas de energia para a molécula de α -T4 com simetria rompida. Energia total e contribuições de energia eletrostática, van der Waals e de torsão entre anéis internos em função do ângulo de torsão interno (ϕ_2), para diferentes valores de um dos ângulos externos (ϕ_1 , cujo valor é indicado no topo de cada gráfico). O outro ângulo externo (ϕ_3) é mantido fixo no valor de equilíbrio para anéis vizinhos quase-antiparalelos. Resultados obtidos com o campo de força parametrizado, cargas do método QEq padrão. Para uma dada contribuição de energia, suas curvas nos sete gráficos foram deslocadas de um mesmo valor por conveniência de visualização. Desse modo, a referência de 0 kcal/mol corresponde ao valor real de 13 kcal/mol para a energia de van der Waals, -17 kcal/mol para eletrostática, 22 kcal/mol para torsão e -7 kcal/mol para energia total.

centrando nossa atenção inicialmente nos resultados quânticos, vemos que todos os átomos de carbono na molécula adquirem cargas negativas, todos os átomos de hidrogênio e de enxofre adquirem caráter de cargas positivas. Se agora passarmos aos resultados QEq, vemos que os átomos de carbono α (C1, C4, C13 e C16) têm cargas de sinal oposto ao *ab initio*, e em particular todos os átomos de enxofre adquirem carga negativa. Ou seja, em cada monômero o momento de dipolo é drasticamente

Tabela 5.15: Cargas atômicas na molécula de quatertiofeno (T4) na conformação de anéis vizinhos quase-antiparalelos.

Átomo	Cargas Atômicas (e)		
	QEq	Löwdin	Hirshfeld
C05, C35 (C_α)	0,024	-0,281	-0,069
C04, C34 (C_β)	-0,114	-0,138	-0,062
C03, C33 (C_β)	-0,076	-0,147	-0,066
C02, C32 (C_α)	0,164	-0,170	-0,035
C12, C22 (C_α)	0,144	-0,163	-0,032
C13, C23 (C_β)	-0,095	-0,141	-0,064
C14, C24 (C_β)	-0,092	-0,142	-0,064
C15, C25 (C_α)	0,150	-0,165	-0,033
S01, S31	-0,380	0,358	0,089
S11, S21	-0,406	0,354	0,094
H05, H35	0,139	0,133	0,054
H04, H34	0,120	0,124	0,050
H03, H33	0,137	0,126	0,046
H13, H23	0,142	0,126	0,047
H14, H24	0,144	0,126	0,047

alterado em relação ao resultado esperado.

Tendo em vista essa discrepância séria entre as cargas dos átomos de enxofre previstas pelo método QEq em relação às aquelas determinadas por método *ab initio* estendemos nossa investigação, e escolhemos outras moléculas contendo enxofre para a comparação de cargas.

5.4.1 Problemas no Método QEq

A Tabela 5.16 mostra as cargas calculadas para a molécula de SH_2 e outras quatro moléculas orgânicas nas quais o átomo de enxofre está ligado a átomos de carbono ou hidrogênio em configuração “tiolato”, ou seja, moléculas não conjugadas. Em todos os casos, o QEq calcula carga efetiva negativa para os átomos de enxofre e carbono. Este resultado concorda com os valores de cargas de Hirshfeld e, exceto para a molécula CH_3SCH_3 , de Löwdin. Nossos resultados estão em bom acordo com os de De Proft e colaboradores [89] que realizaram um estudo abrangente de vários procedimentos para o cálculo de cargas atômicas a partir de resultados *ab*

Tabela 5.16: Cargas atômicas em SH₂ e moléculas orgânicas de cadeia linear contendo enxofre.

Molécula	Átomo	Cargas (e)		
		QEq	Löwdin	Hirshfeld
H ₂ S	S1	-0,372	-0,138	-0,111
	H2, H3	0,186	0,069	0,055
CH ₂ S	C1	-0,042	-0,290	-0,014
	H2, H3	0,140	0,116	0,047
	S4	-0,239	0,058	-0,079
CH ₃ SH	C1	-0,294	-0,403	-0,072
	H2,H3	0,154	0,115	0,035
	H4	0,178	0,124	0,043
	S5	-0,400	-0,003	-0,090
	H6	0,209	0,052	0,048
CH ₃ SCH ₃	S1	-0,386	0,125	-0,061
	C2, C6	-0,246	-0,408	-0,076
	H3, H5, H8, H9	0,139	0,110	0,032
	H4, H7	0,161	0,125	0,042
CH ₃ CH ₂ SH	C1	-0,196	-0,281	-0,036
	H2, H3	0,163	0,108	0,031
	S4	-0,438	-0,021	-0,094
	H5	0,197	0,057	0,047
	C6	-0,379	-0,307	-0,077
	H7, H9	0,181	0,112	0,032
	H8	0,128	0,110	0,034

initio. Entre os diversos modos [90, 91, 92] de estimar cargas para “átomos-em-moléculas”, os autores concluem que o de Hirshfeld é aquele que “produz cargas em concordância com a intuição química”. No nosso caso particular de interesse, apresentam resultados apenas para as moléculas de H₂S e CH₃SCH₃.

Em seguida, comparamos as cargas do monômero de tiofeno (T1) com as da molécula conjugada de cis-1,3-butadieno, que apresenta distribuição de carga sobre os átomos de carbono semelhante a do T1, mas onde as duas ligações simples C_α-S passam a ser C_α-H. Os resultados são apresentados na Tabela 5.17. Para o T1, observamos os mesmos resultados obtidos para o oligômero de α-T4, ou seja, os átomos de enxofre e de carbono α apresentam cargas QEq com sinais opostos aos das cargas de Hirshfeld e Löwdin. Já na molécula cis-1,3-butadieno, os três métodos fornecem cargas compatíveis. As cargas do QEq se aproximam mais das de Löwdin. Note-se

Tabela 5.17: Cargas atômicas das moléculas de tiofeno T1 e cis-1,3-butadieno.

Molécula	Átomo	Carga (e)		
		QEq	Löwdin	Hirshfeld
Tiofeno (T1)	S1	-0,367	0,358	0,079
	C2, C5	0,039	-0,289	-0,074
	C3, C4	-0,098	-0,140	-0,066
	H6, H9	0,131	0,132	0,052
	H7, H8	0,112	0,118	0,048
Cis-1,3-butadieno (CH ₂ CHCHCH ₂)	C1, C4	-0,275	-0,223	-0,076
	C2, C3	-0,109	-0,107	-0,039
	H5, H10	0,139	0,107	0,038
	H6, H9	0,122	0,115	0,040
	H7, H8	0,123	0,108	0,038

que é esperada semelhança de deslocalização eletrônica entre o poli-cis-acetileno e o politiofeno, de onde esperaríamos semelhança também de distribuição de cargas nos monômeros. O que verificamos é que as cargas adotadas no procedimento QEq para o enxofre não têm possibilidade de descreverem corretamente essa semelhança esperada, e o tipo de átomo de enxofre adotado até agora não permite seu uso em estruturas conjugadas. Da mesma forma que para o elemento carbono, que admite mais de um tipo, segundo esteja em ambiente π (C_R) ou σ (C_2, C_3), o elemento enxofre deve comportar-se diferentemente nos dois ambientes.

Apenas como modo de identificar qual dos parâmetros implícitos no QEq deveria ser modificado (eletronegatividade, tamanho ou *hardness*), investigamos para moléculas de α -T4 em várias configurações as cargas obtidas sobre os átomos (C _{α} , C _{β} , H e S). Pudemos concluir que o determinante é a eletronegatividade, e teríamos condições de prosseguir na reparametrização, não fosse outro problema mais “de fundo” do procedimento QEq adotado no pacote Cerius².

Como descrito no Capítulo 2, o esquema QEq está baseado no equilíbrio do potencial químico do sistema em estudo, e pressupõe a existência de canais de transferência de carga entre todos e quaisquer átomos do sistema, ou seja, é um modo muito eficiente de garantir o “nivelamento de Fermi” do sistema. Isso é muito interessante e razoável se o sistema modelado permitisse, na realidade, essa trans-

ferência, como no interior de uma única cadeia, totalmente conexa, ou em um bloco inorgânico (metal ou isolante) também conexo. Na nossa simulação esta hipótese nem sempre é válida, já que tratamos de moléculas em interação (não ligadas) e, principalmente, no decorrer da deposição por impacto a molécula está fora do alcance de tunelamento eletrônico da camada já depositada. Verificamos entretanto que já nos passos iniciais da deposição ocorria transferência de carga molécula-superfície, o que claramente determinava a evolução dinâmica dali por diante. A forma realística de implementar o QEq deveria fazer uso também de um raio de corte para tunelamento, que isolasse as partes no decorrer da dinâmica: essa opção não existe e não é facilmente implementável no Cerius².

Considerando o fato de que não estamos tratando de sistemas com elementos claramente doadores ou aceptadores (metais, por exemplo) e que assim não se espera grande transferência de cargas inter-cadeias ou cadeia-superfície, optamos por prosseguir sem QEq, e mais ainda, parametrizando os átomos dos oligômeros com cargas fixas obtidas através do método *ab initio*.

5.4.2 Reparametrização com Cargas de Hirshfeld

Na parametrização dos oligômeros de tiofeno descrita a seguir, utilizamos a molécula de bitiofeno como modelo para o ajuste do potencial de torsão entre anéis vizinhos, visto que os ângulos de torsão de equilíbrio no α -T4 obtidos com cargas de Hirshfeld não apresentaram dependência evidente com a posição do par de anéis, ou seja, com sua localização no interior da molécula ou em uma de suas extremidades. Foram excluídas as interações entre átomos ligados a um átomo em comum, pois sua inclusão, que era considerada até então, leva a valores dos parâmetros de energia de estiramento que acabam por diferir significativamente daqueles encontrados no UFF, o que eleva consideravelmente a dependência da energia total com a variação destes termos de energia associados aos comprimento de ligação na molécula. Tal escolha também permitiria utilizar os valores originais de alguns parâmetros do campo de

força, simplificando a tarefa de parametrização.

A possibilidade de se manter os valores de distância de equilíbrio e constantes de força para a energia de estiramento entre os átomos de enxofre, carbono e hidrogênio é confirmada pela comparação da geometria do monômero de tiofeno (T1) determinada por cálculo *ab initio* com aquela obtida utilizando-se os tipos de átomos disponíveis no UFF (S_R, C_R e H_) e cargas de Hirshfeld fixas.

Tabela 5.18: Geometria da molécula de tiofeno (T1) obtida por cálculo *ab initio* (MP2/6-31G(d,p)) e pelo uso do Campo de Força UFF. No CF foram atribuídas aos átomos cargas de Hirshfeld, Löwdin e do método de equilíbrio de cargas (QEq) para comparação.

Ligação	Comprimentos de Ligação (Å)			
	<i>ab initio</i>	UFF		
	MP2	Hirshfeld	Löwdin	QEq
S-C _α	1,717	1,710	1,710	1,709
C _α -C _β	1,376	1,376	1,376	1,376
C _β -C _β	1,420	1,370	1,368	1,371
C _α -H	1,078	1,082	1,081	1,083
C _β -H	1,080	1,082	1,083	1,082

Tabela 5.19: Conjuntos de cargas atribuídos aos átomos da molécula de T1 para a otimização de sua geometria com campo de força.

	Hirshfeld	Löwdin	QEq
S	0,0794	0,3580	-0,3630
C _α	-0,0735	-0,2890	0,0447
C _β	-0,0656	-0,1398	-0,1049
H _α	0,0517	0,1319	0,1282
H _β	0,0477	0,1179	0,1134

Nota:

H_α e H_β estão ligados a
C_α e C_β, respectivamente.

Os comprimentos de ligação entre átomos na molécula de T1 são mostrados na Tabela 5.18. As cargas de Hirshfeld e de Löwdin de cada átomo foram mantidas fixas, enquanto as do QEq são recalculadas à medida em que se procede a otimização

de geometria até sua convergência. Para comparação dos resultados tomamos como referência a geometria devida ao cálculo *ab initio*. A maior discrepância entre comprimentos obtidos com MP2 e com CF utilizando cargas de Hirshfeld se dá para a ligação C_β - C_β (3,5%), enquanto as demais ligações apresentam diferença relativa menor que 0,5%. Constatação semelhante é verificada quando se usam cargas de Löwdin (de módulo maior que as de Hirshfeld) ou mesmo as fornecidas pelo método QEq, o que mostra a fraca dependência da estrutura da molécula com os valores de carga utilizados (Tabela 5.19). É importante notar que os resultados obtidos com cargas de Hirshfeld e de Löwdin não se alteram caso se atribua a cada átomo a média das cargas dos átomos de mesmo elemento.

Também verificamos a geometria da molécula de α -T2 com os parâmetros estruturais do UFF e cargas *ab initio*. Acrescentamos somente o tipo de átomo C_A associado aos átomos de carbono α (C_α) entre os anéis. Foi atribuído o tipo de átomo C_R aos demais átomos de carbono, S_R aos átomos de enxofre e H_ aos de hidrogênio. A indentificação dos átomos C_α internos do α -T2 permite definir o ângulo de torção ϕ entre os átomos S- C_α - C_α -S. Foram consideradas duas conformações do α -T2 com respeito à orientação entre anéis vizinhos, quase-antiparalela ($\phi = 142,6^\circ$) e quase-paralela ($\phi = 42,3^\circ$), e o ângulo de torção ϕ foi mantido fixo durante a otimização da estrutura da molécula. As cargas atômicas obtidas a partir de cálculo *ab initio* são determinadas pela média das cargas de Hirshfeld ou Löwdin dos átomos de mesmo elemento.

A Tabela 5.20 mostra os comprimentos de ligação na molécula de α -T2 na conformação de anéis quase-antiparalelos. Verifica-se que os comprimentos de ligação são praticamente idênticos em todos os casos. Com o método *ab initio*, as ligações S- C_α e C_α - C_β nas extremidades do α -T2, assim como entre C-H, não tiveram seus comprimentos alterados em relação àqueles do monômero. Entretanto, os comprimentos associados às ligações internas S- C_α e C_α - C_β tiveram um ligeiro aumento de 0,9% e 0,6%, respectivamente, enquanto a distância entre os dois C_β foi reduzida em 0,4%. Com o campo de força, houve a mesma tendência na expansão ou redução

Tabela 5.20: Comprimentos de ligação na molécula de bitiofeno (α -T2) na conformação quase-antiparalela de acordo com as cargas atribuídas aos átomos. O índice i refere-se aos átomos próximos ao centro da molécula, enquanto e indica os átomos em suas extremidades.

Ligação	Comprimentos de Ligação (Å)			
	<i>ab initio</i>	UFF		
	MP2	Hirshfeld ^a	Löwdin ^b	QEq
S-C _{α} ⁱ	1,733	1,714	1,715	1,715
S-C _{α} ^e	1,717	1,710	1,711	1,710
C _{α} ⁱ -C _{β} ⁱ	1,385	1,380	1,380	1,379
C _{α} ^e -C _{β} ^e	1,377	1,376	1,377	1,377
C _{β} ⁱ -C _{β} ^e	1,415	1,370	1,370	1,371
C _{α} ⁱ -C _{α} ⁱ	1,450	1,471	1,471	1,473
C _{β} ⁱ -H	1,081	1,083	1,083	1,083
C _{α} ^e -H	1,078	1,082	1,081	1,083
C _{β} ^e -H	1,080	1,082	1,084	1,082

Cargas:

^a $Q_S = 0,0876e$, $Q_C = -0,0588e$, $Q_H = 0,0492e$.

^b $Q_S = 0,3574e$, $Q_C = -0,1843e$, $Q_H = 0,1266e$.

dos comprimentos de ligação S-C _{α} e C _{α} -C _{β} , embora as variações sejam menores, e C _{β} ⁱ-C _{β} ^e permanece inalterado. As distâncias obtidas com CF mantém portanto as diferenças relativas às do cálculo MP2 para os átomos externos, enquanto para as ligações S-C _{α} ⁱ, C _{α} ⁱ-C _{α} ⁱ e C _{β} ⁱ-C _{β} ^e as discrepâncias ficam limitadas entre 1,1% e 3,2%. Também obtivemos os mesmos resultados para os comprimentos de ligação utilizando os valores de cargas de Hirshfeld e de Löwdin para cada átomo assim como obtidas do cálculo *ab initio*.

A escolha dos valores definitivos das cargas atômicas que irão compor o campo de força deve levar em consideração seu uso com oligômeros de tiofeno de tamanhos diferentes e também com o polímero de α -PT. Por esse motivo é necessário conhecer o comportamento das cargas à medida que se aumenta a cadeia de anéis, além das diferenças entre cargas de acordo com a localização dos átomos na molécula. Também é importante levar em conta que a neutralidade da carga da molécula seja mantida. Visto que os modelos de oligômeros mais longos podem ser obtidos a

Tabela 5.21: Cargas atômicas de Hirshfeld (q_A) no monômero de T1 e nos oligômeros de α -T2 a α -T5.

Molécula de T1		Molécula de α -T2		Molécula de α -T3		Molécula de α -T4		Molécula de α -T5	
Átomo	q_A (e)	Átomo	q_A (e)	Átomo	q_A (e)	Átomo	q_A (e)	Átomo	q_A (e)
C ₁ , C ₄	-0,074	C ₁ , C ₈	-0,070	C ₁ , C ₁₂	-0,070	C ₁ , C ₁₆	-0,069	C ₁ , C ₂₀	-0,069
C ₂ , C ₃	-0,066	C ₂ , C ₇	-0,063	C ₂ , C ₁₁	-0,062	C ₂ , C ₁₅	-0,062	C ₂ , C ₁₉	-0,062
		C ₃ , C ₆	-0,067	C ₃ , C ₁₀	-0,067	C ₃ , C ₁₄	-0,066	C ₃ , C ₁₈	-0,066
		C ₄ , C ₅	-0,035	C ₄ , C ₁₉	-0,035	C ₄ , C ₁₃	-0,035	C ₄ , C ₁₇	-0,035
				C ₅ , C ₁₀	-0,033	C ₅ , C ₁₂	-0,032	C ₅ , C ₁₆	-0,032
				C ₆ , C ₇	-0,064	C ₆ , C ₁₁	-0,064	C ₆ , C ₁₅	-0,064
						C ₇ , C ₁₀	-0,064	C ₇ , C ₁₄	-0,064
						C ₈ , C ₉	-0,033	C ₈ , C ₁₃	-0,033
								C ₉ , C ₁₂	-0,032
								C ₁₀ , C ₁₁	-0,064
S ₅	0,079	S ₉ , S ₁₀	0,088	S ₁₃ , S ₁₅	0,089	S ₁₇ , S ₂₀	0,089	S ₂₁ , S ₂₅	0,089
				S ₁₄	0,094	S ₁₈ , S ₁₉	0,094	S ₂₂ , S ₂₄	0,095
								S ₂₃	0,095
H ₆ , H ₉	0,052	H ₁₁ , H ₁₆	0,045	H ₁₆ , H ₂₃	0,045	H ₂₁ , H ₃₀	0,054	H ₂₆ , H ₃₇	0,054
H ₇ , H ₈	0,048	H ₁₂ , H ₁₅	0,049	H ₁₇ , H ₂₂	0,050	H ₂₂ , H ₂₉	0,050	H ₂₇ , H ₃₆	0,050
		H ₁₃ , H ₁₄	0,053	H ₁₈ , H ₂₁	0,054	H ₂₃ , H ₂₈	0,046	H ₂₈ , H ₃₅	0,045
				H ₁₉ , H ₂₀	0,047	H ₂₄ , H ₂₇	0,047	H ₂₉ , H ₃₄	0,047
						H ₂₅ , H ₂₆	0,047	H ₃₀ , H ₃₃	0,046
								H ₃₁ , H ₃₂	0,047

partir de moléculas menores pelo acréscimo sucessivo de anéis internos de tiofeno, a condição de neutralidade impõe que cada anel deva ter carga total nula.

Na Tabela 5.21 são mostradas as cargas atômicas obtidas com o método de Hirshfeld para as moléculas de T1 a α -T5. Em todos os casos verificamos uma concentração de carga eletrônica sobre os átomos de carbono, fazendo com que tanto os átomos de hidrogênio como os de enxofre apresentem carga positiva. Para analisar mais apropriadamente a variação das cargas com o aumento da cadeia do oligômero, os átomos de carbono foram agrupados segundo sua posição na molécula (interna ou em uma extremidade) e com o tipo de ligação com átomos vizinhos (carbono α ou β), enquanto os átomos de hidrogênio são divididos de acordo com o grupo de átomos de carbono com os quais formam ligação. Já os átomos de enxofre são considerados em conjunto. Para cada um destes grupos são tomadas as médias das cargas para análise. Observa-se na Tabela 5.22 que há uma pequena variação entre as cargas

Tabela 5.22: Cargas de Hirshfeld médias no monômero de T1 e em oligômeros de tiofeno curtos na conformação de anéis vizinhos quase-antiparalelos. As cargas médias são calculadas para conjuntos de átomos de mesmo elemento de acordo com sua localização na molécula (índices i e e para o interior e as extremidades, respectivamente) ou tipo de ligação com átomos vizinhos (α ou β).

	Cargas Médias (e)				
	T1	α -T2	α -T3	α -T4	α -T5
C_{α}^e	-0,0735	-0,0705	-0,0696	-0,0692	-0,0691
C_{α}^i	-	-0,0349	-0,0339	-0,0336	-0,0331
C_{β}^e	-0,0656	-0,0630	-0,0623	-0,0620	-0,0619
C_{β}^i	-	-0,0668	-0,0656	-0,0647	-0,0645
C_{β}	-	-0,0649	-0,0645	-0,0640	-0,0640
C^*	-0,0696	-0,0588	-0,0552	-0,0533	-0,0521
S^*	0,0794	0,0876	0,0907	0,0915	0,0929
H_{α}^e	0,0517	0,0530	0,0453	0,0536	0,0537
H_{β}^e	0,0477	0,0492	0,0496	0,0498	0,0499
H^i	-	0,0454	0,0500	0,0466	0,0464
H^*	0,0497	0,0492	0,0487	0,0486	0,0482

* Média para todos os átomos de C, S ou H.

médias dos oligômeros mais curtos, sobretudo se comparadas às cargas atômicas do monômero. Tais diferenças já são bastante reduzidas para os oligômeros com 4 e 5 anéis de tiofeno, mostrando que a média das cargas de cada elemento deva alcançar um valor limite. Verifica-se também uma proporção próxima de 1:2 entre as cargas médias dos átomos C_{α}^i e C_{β}^i no interior das moléculas, o que permite distinguir suas cargas na parametrização. Assim, escolhemos como referência as cargas atômicas do anel central do α -T5. Devido à carga total deste anel não ser nula, cada carga atômica teve de ser somada a um determinado valor para se obter as cargas dos átomos S, C_{α}^i (CA), C_{β} (CB) e H (H_{-}). As cargas de C_{β} e H também podem ser atribuídas aos átomos dos anéis externos por serem bastante próximas àquelas de C_{β}^e e H_{β}^e . Adotamos valores de carga para S^e , C_{α}^e e H_{α}^e distintos dos demais átomos, tomando como referência as cargas encontradas na molécula de α -T2. No anel, as cargas de S^e , C_{α}^e e H_{α}^e foram então multiplicadas por um fator para garantir a carga total nula. Os valores de carga associados a todos os tipos de átomos de moléculas

de tiofeno são apresentados no Apêndice A.

Pudemos então definir tipos de átomos baseados em sua localização na molécula (identificada pelas ligações com os átomos vizinhos) e em sua carga atômica. Tivemos de incluir valores de carga na parametrização dos tipos de átomo S e H₂ já existentes no UFF, associados aos átomos da molécula que não forem identificados com os tipos de átomos mais específicos.

Figura 5.18: Energia total e contribuições de energia eletrostática, van der Waals e de torsão entre anéis em função do ângulo de torsão ϕ (S-C α -C α -S) da molécula de α -T2. Cada curva foi deslocada de modo que seu mínimo corresponda à energia de 0 kcal/mol por conveniência de visualização.

Com estes tipos de átomos repetimos o procedimento de parametrização já apresentado utilizando agora a molécula de α -T2 (Figura 5.18). No gráfico é mostrada a curva correspondente à energia de torsão entre anéis que deve ser somada às demais contribuições de energia obtidas com o campo de força para que a energia total do bitiofeno coincida com aquela calculada com o método *ab initio* utilizando MP2/6-31G(d,p). A energia de torsão foi ajustada a uma expansão em cossenos com termos

Tabela 5.23: Ângulos de torção de equilíbrio ϕ_1 e ϕ_2 do α -T2 e energia total (em kcal/mol) para ângulos selecionados (incluindo 0° , 90° e 180°) obtidos por cálculo *ab initio* e pelo campo de força (CF) parametrizado. A energia para o ângulo de torção da configuração mais estável é tomada como referência ($E(\phi_2) = 0$ kcal/mol).

	Método	
	<i>ab initio</i>	CF
ϕ_1	42,3	43,0
ϕ_2	142,6	141,1
E(0°)	1,84	1,81
E(ϕ_1)	0,49	0,47
E(90°)	1,61	1,62
E(180°)	0,87	0,78

dados pela eq. (2.7) para a forma diedral deslocada. Os parâmetros do campo de força UFFn para as moléculas de tiofeno são apresentadas no Apêndice A.

Para o oligômero de α -T4, as curvas de energia potencial obtidas com cargas de Hirshfeld apresentam um perfil pouco dependente do ângulo de torção ϕ_1 (Figura 5.19), conferindo maior estabilidade às conformações com $\phi_2 \approx 140^\circ$. O valor médio da energia potencial aumenta quando se muda a orientação relativa dos anéis com $\phi_1 = 141^\circ$ para 40° . Assim, as conformações mais estáveis serão aquelas com maior número de pares de anéis vizinhos quase-antiparalelos (A) e, em particular, a estrutura de menor energia é a de conformação AAA (Tabela 5.24).

Tabela 5.24: Ângulos de torção entre anéis e energia total das configurações de equilíbrio da molécula de quatertiofeno (α T4) obtidos por método *ab initio* MP2/6-31G(d,p) e pelo campo de força parametrizado (UFFn). Os valores de energia ΔE_{TOTAL} são dados em relação ao da conformação mais estável (AAA).

Conform.	Ângulos de Torsao ($^\circ$)		ΔE_{TOTAL} (kcal/mol)	
	<i>ab initio</i>	UFFn	<i>ab initio</i>	UFFn
AAA	145,1; 147,4; 145,1	141,0; 141,0; 141,0	0	0
APA	145,4; 36,7; 145,4	141,0; 42,9; 141,0	0,31	0,42
AAP	39,4; 147,5; 145,1	42,9; 141,0; 141,0	0,41	0,44
PAP	39,3; 147,7; 39,3	42,8; 140,9; 42,8	0,81	0,85
APP	39,6; 37,0; 145,4	43,1; 43,0; 140,9	0,98	0,89
PPP	39,3; 147,7; 39,3	43,0; 43,2; 43,0	1,66	1,31

Figura 5.19: Diagramas de energia para a molécula de α -T4 com simetria rompida. Energia total e contribuições de energia eletrostática, van der Waals e de torsão entre anéis internos em função do ângulo de torsão interno (ϕ_2), para diferentes valores de um dos ângulos externos (ϕ_1 , cujo valor é indicado no topo de cada gráfico). O outro ângulo externo (ϕ_3) é mantido fixo no valor de equilíbrio para anéis vizinhos quase-antiparalelos. Resultados obtidos com o campo de força parametrizado, utilizando cargas de Hirshfeld. Para uma dada contribuição de energia, suas curvas nos sete gráficos foram deslocados de um mesmo valor por conveniência de visualização. Desse modo, a referência de 0 kcal/mol corresponde ao valor real de 6 kcal/mol para a energia de van der Waals, -2 kcal/mol para eletrostática, 9 kcal/mol para torsão e -32 kcal/mol para energia total.

5.4.3 Cristais Moleculares: Bitiofeno e Quatertiofeno

A parametrização do campo de força realizada para os oligômeros de tiofeno isolados nos permitiu obter para estas moléculas estruturas bastante próximas àquelas de referência obtidas com o método *ab initio* HF-MP2, além da ordem de estabilidade esperada para as várias conformações de equilíbrio. A forma da energia potencial

de torsão é determinada sobretudo pela contribuição de energia de torsão entre anéis vizinhos. Devemos ainda saber se as interações entre átomos não ligados são apropriadas, e para tal simulamos sistemas cristalinos, nos quais as interações inter-moleculares têm um papel preponderante no empacotamento das moléculas e na geometria que adquirem.

A seguir analisaremos os parâmetros de rede das células unitárias e as estruturas dos cristais moleculares de bitiofeno (α -T2) e quatertiofeno (α -T4) para verificar a adequação do campo de força parametrizado. A otimização dos parâmetros de rede e da estrutura das moléculas foi realizada sem a imposição de vínculos de simetria e a geometria inicial é aquela determinada experimentalmente.

Tabela 5.25: Parâmetros estruturais obtidos da otimização da célula unitária do cristal de bitiofeno (α -T2) com o campo de forças parametrizado (UFFn). São apresentados os parâmetros de rede a , b , c e ângulos α , β , γ da célula unitária, sua densidade ρ e volume V , o ângulo de colocação δ e o ângulo entre os planos médios de moléculas vizinhas θ . Para comparação são incluídos os dados experimentais.

	UFFn	Exp. [87]
a (Å)	8,007	7,734(4)
b (Å)	5,483	5,729(3)
c (Å)	8,600	8,933(5)
$\alpha=\gamma$ ($^\circ$)	90,0	90,0
β ($^\circ$)	107,24	106,72(4)
V (Å ³)	360,6	379,0(3)
ρ (g/cm ³)	1,531	1,457 *
δ ($^\circ$)	62,9	59,4 *
θ ($^\circ$)	54,3	61,2 *

* Resultados calculados por nós a partir dos dados da referência citada.

As Tabelas 5.25 e 5.26 mostram os parâmetros estruturais obtidos para os dois sistemas cristalinos. Para os ângulos α , β e γ , observamos que os valores do UFFn e experimentais são suficientemente próximos, mas o UFFn leva a uma densidade $\sim 5\%$ maior que a experimental, sendo alterada também a relação entre os parâmetros a , b e c da célula unitária. Entretanto, em todos os casos, as moléculas se tornam planares e se dispõem em um arranjo do tipo “espinha-de-peixe” com os planos

Tabela 5.26: Parâmetros estruturais obtidos da otimização da célula unitária do cristal de quatertiofeno (α -T4) com o campo de forças parametrizado (UFFn). São apresentados os parâmetros de rede a , b , c e ângulos α , β , γ da célula unitária, sua densidade ρ e volume V , o ângulo de colocação δ e o ângulo entre os planos médios de moléculas vizinhas θ . Para comparação são incluídos os dados experimentais (sistema de α -4T/LT na Ref. [88]).

	UFFn	Exp. [88]
a (Å)	5,413	6,085(2)
b (Å)	8,319	7,858(2)
c (Å)	31,430	30,483(8)
$\alpha=\gamma$ ($^\circ$)	90,0	90,0
β ($^\circ$)	91,15	91,81(2)
V (Å ³)	1415,1	1456,8(7)
ρ (g/cm ³)	1,551	1,511 *
δ ($^\circ$)	53,8	58,5 *
θ ($^\circ$)	72,4	63,1 *

* Resultados calculados por nós a partir dos dados da referência citada.

médios de moléculas vizinhas alternando o valor do ângulo de colocação ao longo do cristal. Estes resultados indicam que o campo de força UFFn é adequado para a descrição da estrutura de sistemas de tiofeno tanto isolados como no ambiente cristalino.

5.4.4 Gás de Oligômeros de Tiofeno

A investigação da estrutura de sistemas de tiofeno realizadas até o momento consistiram em se minimizar a energia total e, portanto, não se considera o efeito de trocas de energia devido a uma temperatura não nula. Além disso, foram utilizadas somente moléculas isoladas ou sistemas densos e bem ordenados. Dado o resultado inesperado da primeira visita resolvemos examinar a evolução temporal, por meio de simulação de dinâmica molecular a uma temperatura finita, de um sistema mais complexo descrevendo um “gás” de densidade alta, que pode ou não condensar sujeito a uma dada situação de pressão e temperatura.

Consideramos o sistema de quatertiofeno (α -T4) com densidade inicial $\rho = 0,01$ g/cm³ submetido à temperatura de 300 K e pressão de 1 atm. A simulação se deu no *ensemble* NPT (número de partículas, pressão e temperatura constantes). A temperatura e a pressão foram controladas pelo uso de termostato de Hoover-Nosé durante a mudança das dimensões da célula unitária. Inicialmente foram distribuídas 1000 moléculas de α -T4 com orientações aleatórias em célula unitária cúbica de parâmetro de rede $a = 40$ Å. O intervalo de tempo total simulado foi de 200 ps.

Figura 5.20: Configurações inicial (0 ps) e final (200 ps) do sistema de α -T4.

A Figura 5.20 mostra as configurações do sistema de α -T4 no início da simulação e após decorrido o intervalo de 200 ps, com a condensação do “gás” em um sistema de maior densidade. Ao longo da simulação, houve uma grande variação inicial da densidade no intervalo de tempo entre 0 a 100 ps, durante o qual as moléculas ainda dispõem de um maior espaço livre para se reorganizarem. No intervalo posterior entre 150 e 200 ps, a densidade havia apresentado uma variação de apenas 0,1%, e atingiu um valor final ligeiramente maior ao obtido pela otimização do cristal a 0 K. O maior valor da densidade no sistema simulado deve-se não somente ao balanço

entre os efeitos de temperatura e pressão, como também ao menor ordenamento das moléculas, resultando em um sistema basicamente amorfo.

Figura 5.21: Histograma de ângulos de torção entre anéis vizinhos nas moléculas de α -T4.

A estrutura interna do sistema pode ser examinada através da distribuição dos ângulos de torção das moléculas. De acordo com o histograma de ângulos de torção entre 0 e 180° mostrado na Figura 5.21, observamos maior concentração dos ângulos (63,1%) na região em torno de 140°, ou seja, de anéis vizinhos de orientação quase-antiparalela. Este resultado segue a ordem de estabilidade das conformações de equilíbrio verificada nas moléculas isoladas.

Do resultado da simulação de dinâmica molecular observamos que sistemas formados por oligômeros de tiofeno apresentam interação inter-molecular forte o suficiente para que as moléculas se condensem nas condições de temperatura, pressão e densidade aqui consideradas. As simulações foram feitas a temperatura finita, com distribuição inicial aleatória das moléculas, e apesar da maior variedade de conformações das moléculas, a distribuição de ângulos de torção é próxima àquela esperada (30% quase-paralelos e 70% quase-antiparalelos), confirmando assim a razoabilidade do uso desse campo de força para as simulações de nosso interesse.

Estamos agora de posse de todos os parâmetros necessários para passar à simulação de deposição de moléculas de α -T4 sobre a superfície (101) de TiO₂-anatase, como será visto a seguir.

Capítulo 6

Sistemas de Tiofeno/TiO₂

Sistemas híbridos compostos por materiais orgânicos e inorgânicos são comumente formados pela deposição dos primeiros sobre o substrato formado pelo outro, por meio de técnicas como *spin coating* e a evaporação térmica a vácuo. Na técnica de *spin coating*, a formação de um filme de polímeros, por exemplo, em um substrato, se dá pela dissolução do polímero em um solvente, formando um líquido que é gotejado sobre o substrato em rotação, o que irá então espalhar as moléculas sobre a superfície, e o processo é finalizado pela remoção do solvente. Na técnica de evaporação térmica a vácuo, o material a ser depositado é aquecido até que ocorra sua evaporação no interior de uma câmara a vácuo. As moléculas deste vapor de baixa pressão devem então atravessar a câmara e se condensar na superfície do substrato, formando um filme.

As simulações de dinâmica molecular realizadas aqui para a deposição de oligômeros de tiofeno sobre a superfície de TiO₂ foram idealizadas para se assemelhar ao processo que ocorre durante a aplicação da técnica de evaporação térmica. Isso é feito da seguinte forma: construímos uma célula unitária de simulação contendo na parte inferior ($z = 0$ a $z = h$) a fatia de inorgânico com um determinado número de camadas, e dimensões laterais L_x e L_y tais que a área permita a deposição de um número também suficiente de moléculas e, em particular, para impedir que uma molécula interaja com a sua imagem nas células vizinhas, mesmo através dos poten-

ciais não ligados. Essa fatia é mantida à temperatura escolhida para o substrato. A dimensão vertical da célula, inicialmente vácuo, é também suficientemente grande ($L_z > h$) para permitir o procedimento conhecido como “dinâmica de impacto”, na qual moléculas são “lançadas” a partir de uma determinada distância da superfície, e em direção a ela. A molécula tem velocidade compatível com a temperatura do vapor. O número de moléculas lançadas por unidade de tempo é relacionável por sua vez ao fluxo de vapor. A simulação deve seguir por um tempo suficientemente longo que permita às moléculas dispersarem sobre o substrato, eventualmente encontrarem uma posição de equilíbrio na superfície isolada, ou formar agregados. Deve-se entretanto notar que os tempos de simulação realizáveis ainda são muito mais curtos que os envolvidos em uma deposição real, e assim o fluxo simulado é sempre muito maior que o real. Ainda assim podemos obter resultados qualitativos e quantitativos importantes quanto à morfologia do filme formado.

6.1 Deposição de Moléculas de α -T4

A organização dos oligômeros de tiofeno sobre a superfície de TiO_2 foi verificada inicialmente pela deposição individual de moléculas de α -T4, em intervalos de 1000 ps entre cada lançamento sobre uma área unitária de $31,383 \times 30,472 \text{ \AA}^2$. Para comparação, o comprimento de uma molécula de α -T4 é de $\approx 15 \text{ \AA}$, assim, no pior dos casos, a distância entre pontas opostas da molécula e sua imagem é de $\approx 15 \text{ \AA}$. Este regime é denominado aqui de deposição de baixo fluxo. O intervalo de tempo entre lançamentos é muito menor que, por exemplo, o tempo médio entre colisões moleculares em um gás/vapor rarefeito, o que poderia prejudicar a investigação de tais colisões. Por outro lado, as dimensões laterais da célula implicam em uma densidade de moléculas muito maior e, por consequência, os efeitos se compensam, o que permite a análise do processo de formação do filme.

Cada molécula adicionada ao sistema foi lançada em direção à superfície com velocidade entre 0,02 e $2 \text{ \AA/ps}$ a partir de uma distância de $20 \text{ \AA}$. Ao todo foram

depositadas 21 moléculas, formando ao final do processo uma camada de oligômeros de cerca de 15 Å de espessura. O substrato é mantido a 300 K.

A disposição das moléculas sobre a superfície de TiO_2 é mostrada na Figura 6.1 para alguns estágios da deposição. Durante o intervalo de tempo entre lançamentos há um grande rearranjo das moléculas, fazendo com que não se encontrem regiões idênticas em duas simulações consecutivas, devido também à grande mobilidade molecular à temperatura de 300 K.

Podemos notar da Figura 6.1 um dado interessante: existe clara tendência à formação de aglomerados, ou seja, uma vez que duas moléculas de α -T4 se aproximam a interação tende a mantê-las unidas, de modo que é raro se observar moléculas isoladas. Embora a posição de uma molécula em relação às suas vizinhas possa mudar conforme o movimento individual proporcionado pela energia térmica, não se verifica a separação do aglomerado, mas apenas um espalhamento horizontal das moléculas que passam a cobrir uma área maior. Eventualmente, com o acréscimo de oligômeros, as moléculas de extremidades opostas do aglomerado interagem por meio de suas imagens em células unitárias vizinhas (uma vez que os parâmetros de rede no plano paralelo à superfície têm aproximadamente o dobro do comprimento do α -T4). Forma-se assim uma “faixa” de moléculas através da célula unitária, tal como ocorre para o estágio de onze oligômeros depositados mostrado na Figura 6.1(c). A expansão desta faixa nos 2000 ps seguintes começa a espalhar efetivamente as moléculas sobre a superfície em todas as direções, e com 21 moléculas já se pode afirmar que a superfície apresenta cobertura completa.

Após a deposição das 21 moléculas (Figura 6.2), verifica-se que na primeira camada, próxima à superfície, temos seis moléculas com eixos quase-paralelos ao plano da superfície (plano xy). Aqui o eixo da molécula é associado à direção definida pelos átomos de carbono α de ambas as extremidades da molécula. Há ainda outras três moléculas, que partem com um anel nesta camada, mas a cadeia tem inclinação de 30 a 50°, em relação ao plano xy , atravessando também as camadas superiores.

(a) 1 molécula

(b) 6 moléculas

(c) 11 moléculas

(d) 16 moléculas

(e) 21 moléculas

Figura 6.1: Disposição das moléculas de α -T4 ao final das simulações de dinâmica molecular com 1, 6, 11, 16 e 21 moléculas.

Figura 6.2: Duas vistas de uma mesma configuração de deposição de 21 moléculas de α -T4 sobre a superfície de TiO_2 .

A partir dos resultados obtidos das simulações com uma única molécula, como veremos na próxima seção, pode-se estimar uma área superficial de $\approx 79,1 \text{ \AA}^2$ por α -T4, admitindo que se tenha uma superfície coberta por moléculas alinhadas ao longo na direção $[130]$ e com separação de cerca de $5 \text{ \AA}$ entre os pares de moléculas vizinhas paralelas. Seriam necessárias então 12 moléculas para a cobertura completa da área superficial limitada pela célula unitária utilizada nas simulações realizadas até aqui. Notamos porém, no estágio de dezesseis moléculas, mostrado na Figura 6.1(d), que existem áreas descobertas devido à distribuição irregular das moléculas sobre a superfície e também uma sensível rugosidade do filme já que algumas moléculas formam ângulos de até $\approx 60^\circ$ com o plano da superfície. Em outras palavras, a deposição de baixo fluxo não produz nestes estágios iniciais um filme homogêneo.

Quanto aos ângulos de torsão entre anéis de tiofeno vizinhos, há ainda uma preponderância de anéis quase-antiparalelos (58,3%) em relação aos quase-paralelos (41,7%), como se mostra na Figura 6.3(a). Dentre os oligômeros mais próximos da superfície de TiO_2 , ou seja, na primeira camada de α -T4, também há uma maioria de pares de anéis com ângulo de torsão quase-antiparalelos (72%), como visto na Figura 6.3(b). Também deve-se notar que nesta camada a maioria das moléculas apresenta eixos paralelos ao plano da superfície (há ainda duas moléculas compartilhadas entre

Figura 6.3: Histograma de ângulos de torsão entre anéis de tiofeno vizinhos ao final da simulação de dinâmica molecular com 21 moléculas de α -T4: (a) todas as camadas de oligômeros e (b) camada próxima à superfície.

a primeira e a segunda camadas), o que aumenta o contato entre os sistemas orgânico e inorgânico.

Passamos então a outro modelo de deposição, para o qual supomos que, devido à tendência à agregação, as moléculas cheguem às vizinhanças da superfície já aglomeradas em grãos. Foram depositados aglomerados de 13 a 29 moléculas de α -T4, sobre a superfície inicialmente limpa de TiO_2 , em intervalos de tempo de 1000 ps entre cada lançamento num total de três aglomerados lançados. Os aglomerados são tomados entre os formados durante as simulações de dinâmica molecular com o gás de α -T4 com densidade de $0,01 \text{ g/cm}^3$ no *ensemble* NVE.

Foi adotada uma célula unitária com parâmetros de rede no plano paralelo à superfície de TiO_2 (plano xy) de $a = 41,844 \text{ Å}$ e $b = 38,09 \text{ Å}$, devido ao tamanho dos grãos. A área de $1593,8 \text{ Å}^2$ corresponde a um aumento de $5/3$ vezes em relação à área superficial nas simulações com deposição sequencial de oligômeros isolados.

O primeiro grão com 29 moléculas apresenta um diâmetro médio de 25 Å . A conformação inicial das moléculas mostra que 77% dos pares de anéis têm ângulo de torsão quase-antiparalelo. Em seu interior, as cadeias da maioria dos oligômeros tendem a uma orientação paralela entre si, assim como verificado da condensação do gás de α -T4.

Durante a simulação, as moléculas não se desprendem do aglomerado antes da chegada à superfície. Nesse ponto a dispersão se dá pelas moléculas na parte externa do grão, o que aumenta a área de contato com a superfície de TiO_2 . Como observado nos estágios avançados da primeira simulação, após 100 ps as moléculas de fronteira alcançam as imagens do grão de duas células vizinhas, formando uma faixa de moléculas em uma determinada direção, e que vem a ocupar pouco menos da metade da área da superfície no interior da célula. As moléculas que no início da simulação estavam no interior do grão tendem a ter suas cadeias ainda paralelas umas as outras. Na primeira camada, mais próxima ao TiO_2 , há seis moléculas paralelas à superfície e outras quatro compartilhadas com a camada logo acima desta e que apresentam portanto uma pequena inclinação. Em geral, os eixos das moléculas se afastam pouco da disposição paralela com o plano horizontal, formando ângulos menores que 20° .

Com a deposição do segundo grão, contendo 18 moléculas, ocorre a cobertura completa da superfície e a camada de oligômeros passa a apresentar uma espessura de ≈ 13 Å. Na primeira camada há 12 moléculas paralelas à superfície (eixos com ângulos de até 20° em relação ao plano xy) e 6 moléculas que atravessam outras camadas acima, nas quais há uma maior dispersão das orientações dos oligômeros.

Com o último grão acrescentam-se outras 13 moléculas e a espessura da camada de α -T4 passa a ≈ 20 Å. Neste caso, ao final dos 1000 ps de simulação, há 25 moléculas com pelo menos um anél em “contato” com a fatia de TiO_2 (Fig. 6.4 (a)). Dentre estas moléculas, oito podem ser consideradas paralelas ao plano horizontal (Fig. 6.4 (b)) e outras 17 atravessam outras camadas (Fig. 6.4 (c)), apresentando eixos com inclinações que se aproximam da direção normal à superfície (entre 60 e 80° com o plano xy). Este aumento na inclinação das moléculas pode ocorrer graças ao aumento na espessura da camada orgânica, que agora se torna maior que o comprimento do α -T4 (≈ 15 Å). Embora a atração entre as moléculas ainda seja visível, também não se encontra nesse conjunto qualquer ordenamento especial além do alinhamento preferencial paralelo à superfície da primeira camada, fazendo com

Figura 6.4: Filme de α -T4 formado sobre a superfície de TiO_2 após a deposição de grãos de oligômeros (a). Os oligômeros em contato com a superfície são mostradas em (b) - moléculas “deitadas” e em (c) - moléculas “em pé”.

Figura 6.5: Histogramas do número de pares de anéis de tiofeno vizinhos em relação aos ângulos de torsão no final das simulações com um, dois e três grãos de α -T4.

que a área de contato seja dominada pelas moléculas “deitadas”.

Ao término de cada uma das três simulações verificamos a orientação entre pares de anéis de tiofeno vizinhos, conforme mostrado por meio dos histogramas da Figura 6.5. Independentemente do aumento no número total de moléculas na camadas de α -T4, observa-se sempre uma maioria de pares de anéis vizinhos com ângulos de torsão quase-antiparalelos (A). As partes associadas às conformações A e P se mantêm em torno de 70% e 30%. Entretanto há uma dispersão dos ângulos de torsão em torno de 90° , para a simulação com o maior número de grãos, o que está associado ao caráter amorfo do arranjo de moléculas, sobretudo acima da primeira camada, que aumenta com o volume ocupado pelos oligômeros, o que dá a eles um maior número de moléculas vizinhas com as quais se pode interagir.

Para verificar o efeito do aumento do fluxo de deposição dos oligômeros de α -T4 sobre a superfície de TiO_2 , simulamos a deposição de um grupo de cinquenta moléculas distribuídas inicialmente no espaço acima da superfície de TiO_2 com densidade $\rho = 0,1 \text{ g/cm}^3$ e lançadas em direção à fatia com velocidade de $1 \text{ \AA/ps}$. A simulação de dinâmica molecular foi realizada no intervalo de 200 ps. Devido ao número de moléculas utilizadas na simulação, os parâmetros de rede da célula unitária são os mesmos adotados na deposição dos aglomerados de α -T4.

A Figura 6.6 ilustra as principais situações encontradas durante os 200 ps de deposição. À medida que as moléculas se deslocam pelo espaço acima da fatia, formam-se aglomerados contendo entre 12 e 19 oligômeros. Esta situação é análoga à encontrada da simulação com o gás de moléculas de α -T4 no *ensemble* NVE. Entretanto, nos instantes iniciais da deposição, há moléculas que podem se separar das outras devido à energia cinética que adquirem associada à temperatura do sistema. As demais, já incorporadas em aglomerados, atingem a fatia em instantes separados por intervalos de tempo em torno de 50 ps. É interessante que mesmo contendo um número razoavelmente grande de moléculas, os dois primeiros aglomerados não cobrem totalmente a superfície, uma vez que os oligômeros, pela forte interação com seus vizinhos, não se dispersam facilmente durante o curto intervalo de tempo que

Figura 6.6: Deposição de alto fluxo de moléculas de α -T4.

antecede a chegada do próximo aglomerado. Como nas deposições anteriores, aqui também há dominância de ângulos de torsão quase-antiparalelos, verificada através do histograma apresentado na Figura 6.7.

Ao final da simulação a camada de oligômeros apresenta espessura de 21,5 Å, e

Figura 6.7: Histograma de ângulos de torsão entre anéis de tiofeno vizinhos ao final do intervalo de 200 ps da deposição de alto fluxo de α -T4.

assim como verificado na deposição dos aglomerados de α -T4, tem-se como resultado um filme desordenado. Há uma grande variação no modo como as moléculas se orientam em relação ao plano paralelo à superfície, verificada pelos ângulos de inclinação que cobrem uma faixa ampla entre 0 e 70°.

Vimos então que a camada de α -T4 sobre TiO_2 é razoavelmente rugosa e desordenada, mas que tipicamente existe na camada de contato com predominância de oligômeros AAA e com eixo da cadeia paralelo ao plano da superfície. Na sequência analisamos em mais detalhe a evolução da conformação de oligômeros isolados na condição de contato.

6.2 Estabilidade de Oligômeros de Tiofeno sobre a Superfície de TiO_2

Uma vez sobre a superfície, à temperatura de 300 K, nossos resultados para os oligômeros de tiofeno isolados indicam razoável mobilidade. Ainda que não se afastem ou “recuem”, o que indica por sua vez interação atrativa molécula-superfície, os oligômeros se deslocam, e continuam a vibrar. O movimento dos próprios átomos

da superfície de TiO₂ também deve contribuir para o deslocamento das moléculas de tiofeno. A seguir verificaremos com mais detalhes como se dão as interações do tiofeno com a superfície de TiO₂, e como a relação entre a periodicidade do substrato e a distância de repetição dos anéis de tiofeno nos oligômeros pode influenciar a estabilidade da molécula.

Foram realizadas deposições de uma única molécula de α -T4 ou α -T6 sobre a superfície (101) de TiO₂-anatase, com o sistema submetido à temperatura de 300 K. Inicialmente, cada molécula foi posicionada com orientação aleatória a uma altura de 20 Å acima da superfície e lançada em direção à fatia de TiO₂ com velocidade entre 0,1 e 1 Å/ps. As configurações sucessivas do sistema durante o intervalo de 1000 ps foram armazenadas a cada 1 ps para posterior análise. Ao todo foram realizadas quatro simulações com α -T4 e duas com α -T6. Inicialmente tomaremos como referência os resultados obtidos para a molécula de α -T4.

Ainda que seja sempre observada a mudança de posição do oligômero sobre o TiO₂, a molécula eventualmente se dispõe sobre a superfície de modo a se manter próxima a uma posição média por um intervalo de tempo relativamente longo (≈ 100 ps) comparado ao tempo total de simulação. A Figura 6.8 mostra a disposição do α -T4 sobre a superfície que ocorre com mais frequência. Os oligômeros ficam aparentemente orientados de forma ditada pela maximização da interação eletrostática atrativa com a superfície, fazendo com que α -T4 e TiO₂ se atraiam. Deve-se ainda lembrar que o próprio movimento dos anéis e dos átomos na superfície pode tornar a interação mais fraca e mesmo predominantemente repulsiva, promovendo a translação da molécula para outra região da superfície.

A comparação das posições de estabilidade das moléculas observadas em diversos momentos permite associá-las a direções de periodicidade da superfície. Encontra-se a maior correspondência entre a periodicidade da superfície ao longo da direção [130] (7,786 Å) e o comprimento associado a um par de anéis de tiofeno vizinhos (7,894 Å). A Figura 6.9 ilustra a disposição da molécula de α -T4 sobre a superfície de TiO₂ quando se orienta na direção [130]. Tem-se um tempo médio de permanência

(a) Carbono α

(b) Carbono β

(c) Enxofre

(d) Hidrogênio

Figura 6.8: Disposição da molécula de α -T4 na superfície (101) de TiO_2 -anatase. São indicados os átomos da superfície mais próximos aos átomos de (a) carbono α , (b) carbono β , (c) enxofre e (d) hidrogênio do α -T4.

Figura 6.9: Molécula de α -T4 orientada na direção [130] sobre a superfície (101) de TiO_2 -anatase.

da molécula com esta orientação de 62 ps, considerando as ocorrências com tempo mínimo de 20 ps, e houve mesmo alguns poucos casos em que o tempo total atingiu cerca de 130 ps. Mantendo em média sua orientação, o eixo da molécula apresenta um movimento oscilatório na direção ortogonal a [130], de amplitude de ≈ 2 Å. Desse modo o movimento da molécula é confinado a uma faixa estreita, limitada por poucas fileiras paralelas de átomos de oxigênio.

O alinhamento da molécula na direção [130] depende fortemente da orientação entre anéis. Em geral, a molécula mantém sua orientação por mais tempo (até ≈ 140 ps) quando está na conformação de anéis vizinhos quase-antiparalelos. A posição média estável pode ainda ser mantida se um dos anéis externos alternar sua orientação em intervalos de tempo curtos. Entretanto, com uma sequência de três anéis quase-paralelos, a molécula se curva e desvia-se da direção [130]. O próprio movimento oscilatório dos anéis, aliado ao dos átomos da superfície, facilita este deslocamento.

Comparado à dinâmica molecular do α -T4, verificamos que o oligômero de α -T6 apresenta maior tempo de permanência em posição estável ao longo da direção [130]. Isto pode ser devido à maior massa da molécula, o que diminui seu deslocamento médio na superfície, ou pela maior interação molécula-superfície dada a maior conjugação da cadeia, ou por combinação de ambos. Embora seja menor a probabilidade de haver uma sequência AAAAA no α -T6 (comparada à AAA do α -T4), eventualmente esta conformação é alcançada, nos tempos considerados na simulação, permitindo assim que a molécula encontre a orientação preferencial de alinhamento.

Tendo em vista este resultado, partimos para o exame da deposição de oligômeros de α -T6 sobre a superfície de TiO₂, no regime de baixo fluxo seguindo o mesmo procedimento adotado para as moléculas de α -T4, com deposição individual de oligômeros a cada 1000 ps. A superfície limitada pela célula unitária está associada a parâmetros de rede $a = 41,844$ Å e $b = 45,708$ Å, cujas dimensões são pouco menores que o dobro do comprimento do α -T6 ($\approx 23,5$ Å).

(a) Plano xz

(b) Plano yz

(c) Plano xy

Figura 6.10: Deposição de baixo fluxo de 10 moléculas de α -T6: arranjo molecular obtido após 10 ns de simulação.

O resultado da simulação de dinâmica molecular após deposição de 10 moléculas é mostrado na Figura 6.10. Após se colocarem as primeiras moléculas de α -T6, já se verifica o agrupamento dos oligômeros, que deixam então de se dispersar sobre a superfície. É interessante notar que os oligômeros, ao invés de se disporem lado a lado aumentando a área de cobertura da superfície, acabam por se empilhar. Isto deve indicar que a interação dos α -T6 entre si seja mais forte que entre a molécula e o TiO_2 , pelo menos ao se considerar uma orientação qualquer do α -T6 na superfície, distinta da direção [130]. O aglomerado que se forma permite ainda identificar a existência de três camadas sobrepostas, como visto na Figura 6.10(b), enquanto as poucas moléculas atravessando camadas adjacentes se localizam na parte externa do grupo. Desse modo este arranjo guarda semelhança com o resultado final da deposição de um único grão de α -T4, o qual ainda apresenta alguma organização visível entre as moléculas.

Entretanto, considerando que o α -T6 ainda seja um oligômero bastante curto, mesmo que tenha massa maior que o α -T4, podemos esperar que o acréscimo de um conjunto maior de moléculas leve a uma distribuição de α -T6 com características análogas aquelas obtidas para o α -T4, assim como o caráter amorfo das camadas acima da superfície.

A distribuição dos ângulos de torsão nas moléculas de α -T6 é verificada por meio do histograma apresentado na Figura 6.11. Aqui também se observa a dominância dos ângulos de torsão quase-antiparalelos, que representam $\approx 59\%$ dos pares de anéis vizinhos contabilizados no histograma. É bem evidente que os dois máximos ocorram próximos a 40° e 145° , e a distribuição em torno destes picos deve-se sobretudo à variação dos ângulos durante o intervalo de tempo (20 ps) em que as conformações dos α -T6 foram amostradas.

Visto que o aumento na massa do oligômero possibilita que este encontre mais facilmente uma posição estável sobre a superfície de TiO_2 é natural considerarmos a deposição de uma molécula de maior comprimento e, em particular, quais as características esperadas para deposição da cadeia “infinita”. Assim, para o cálculo

Figura 6.11: Histograma de ângulos de torção entre anéis de tiofeno vizinhos ao final da simulação de dinâmica molecular com 10 moléculas de α -T6. Foram utilizadas as conformações obtidas nos últimos 20 ps de simulação, com intervalos de 1 ps.

da estrutura eletrônica, com formalismo quântico, utilizaremos o polímero de tiofeno, isto é, o politiofeno. Devemos observar também que o polímero esteja orientado sobre a superfície na direção [130], conforme verificado preferencialmente para os oligômeros.

6.3 Estrutura Eletrônica do Sistema Tiofeno/TiO₂

Temos agora uma noção mais clara da configuração da camada de contato entre os α -Tn e a superfície (101) de TiO₂. Como indicado acima, para o estudo quântico do problema devemos ainda fazer uma aproximação adicional, qual seja estudar a interface para um polímero infinito (PT) sobre a direção de alinhamento preferencial na superfície: esta aproximação vem da demanda computacional exigida pela simulação quântica, e que é já muito grande, no momento e com os recursos disponíveis, para a célula que iremos simular.

Nossos cálculos quânticos de estrutura eletrônica foram realizados aproveitando toda a infraestrutura clássica desenvolvida nos capítulos precedentes, no sentido em que a configuração geométrica da célula de simulação foi obtida utilizando o UFFn.

A disposição do polímero na superfície foi determinada pela direção em que os oligômeros apresentaram maior estabilidade, ou seja, a [130], como visto na seção anterior.

Figura 6.12: Disposição do politiofeno sobre a superfície (101) de TiO₂. São indicados a área limitada pela célula unitária e os parâmetros de rede a e b .

A célula unitária é monoclinica de parâmetros de rede $a = 7,746 \text{ \AA}$, $b = 11,133 \text{ \AA}$, $c = 35 \text{ \AA}$, $\gamma = 112,5^\circ$ e $\alpha = \beta = 90^\circ$, com a superfície da fatia paralela ao plano xy . A fatia de TiO₂ consiste de cinco camadas. Nessa célula a direção [130] resulta ao longo da direção x como vemos na Figura 6.12. A região de vácuo na direção normal à superfície é de cerca de $\approx 15 \text{ \AA}$, enquanto a separação mínima lateral entre cadeias de PT deixa cerca de $5 \text{ \AA}$ livres. É interessante notar que isso foi possível já que na direção preferencial existe quase-comensurabilidade polímero-superfície para uma célula unitária mínima de PT, ou seja, com dois anéis, e que talvez essa comensurabilidade esteja na base da estabilidade das cadeias curtas. Métodos baseados em DFT (como os que utilizamos para sistemas periódicos) não apresentam um tratamento da correlação eletrônica adequado para a obtenção da geometria de moléculas de tiofeno e em geral têm desempenho ruim para sistemas interagindo através de forças de van der Waals [93]. Assim, obtivemos a estrutura do sistema híbrido (PT/TiO₂) por otimização de geometria utilizando o campo de

forças UFFn, e durante o cálculo *ab initio* a estrutura do sistema foi mantida fixa.

O cálculo *ab initio* foi realizado com o método PWSCF, com energia de corte de ondas planas de 30 Ry e amostragem da zona de Brillouin com 128 pontos k (16x8x1), sendo que a maior concentração de pontos está na direção do polímero. Para o funcional de troca e correlação foi adotada a aproximação GGA (PBE [36]) e utilizados pseudopotenciais do tipo Vanderbilt para todos os átomos. Para os átomos de titânio, são considerados para o cálculo de estrutura eletrônica os elétrons de semi-carço 3s e 3p.

Mostramos nossos principais resultados nas Figuras 6.13 e 6.14, com a densidade de estados total (TDOS) do sistema híbrido. A referência de energia (0 eV) é tomada do topo da banda de valência (TBV) do óxido, e indicamos também o nível de Fermi E_F do sistema híbrido. Na região de energias mostrada, observamos os estados O 2s, O 2p e Ti 3d provenientes dos átomos da fatia de TiO₂, como pode ser confirmado pela comparação com a TDOS da fatia de TiO₂ limpa mostrada na Figura 6.13(b). O alinhamento das TDOS dos dois sistemas é realizado através dos estados 3s dos átomos de titânio. Nas regiões entre as três bandas do TiO₂, percebe-se uma distribuição de estados (com menor intensidade relativa devida ao menor número de átomos do PT presentes no sistema) entre ≈ -14 e -10 eV, e entre ≈ -9 até a banda O 2p. É interessante notar que neste resultado *ab initio* para a interface híbrida não há praticamente separação entre os níveis ocupados e desocupados, o que resulta em um sistema de caráter quase metálico. Deve-se notar ainda que os estados do sistema híbrido localizados na região do *gap* do TiO₂ devem-se ao polímero.

A TDOS do polímero isolado é mostrada novamente na Figura 6.14 (b) juntamente com a ampliação da TDOS do sistema híbrido para uma melhor comparação. O alinhamento das duas TDOS se dá agora pelos estados localizados na região em torno de -13 eV, visto que os estados de valência do PT de menor energia estão superpostos àqueles do TiO₂ e que, como vemos na figura, a reprodução das bandas do PT é quase perfeita até chegarmos à superposição energética com a O 2p. Na região

(a) TiO₂+PT (b) TiO₂

Figura 6.13: Diagramas de densidade de estados total (TDOS) do sistema híbrido composto por politiofeno e TiO₂ (a) e da fatia limpa de TiO₂ (b).

próxima ao nível de Fermi do sistema híbrido são identificados claramente cada um dos estados do PT e, especialmente, aquele associado ao HOMO, que ainda pode ser distinguido das bandas Ti 3*d* imediatamente acima. Vemos ainda que o intervalo de energias do *gap* de PT está preenchido pelos estados desocupados Ti 3*d*.

Figura 6.14: Diagramas de densidade de estados total (TDOS) do sistema híbrido composto por politiofeno e TiO_2 (a) e do polímero isolado (b).

Figura 6.15: Densidade eletrônica estendida sobre os átomos de enxofre e carbono β do politiofeno e átomos de oxigênio na superfície de TiO_2 . O estado associado a esta densidade corresponde ao topo da banda de valência do óxido. Os átomos de enxofre, carbono e oxigênio são representados por bolas amarelas, cinzas e vermelhas, respectivamente.

Observamos ainda nas Figuras 6.13 e 6.14 que os estados do polímero associados aos átomos de enxofre e de carbono β , que se destacam na região entre -0,8 e 0 eV, coincidem com a banda de valência do TiO₂, na região formada principalmente por estados 2*p* de oxigênio, e assim poderíamos esperar uma transferência de buracos do óxido para o polímero, mediada através dos átomos de enxofre e oxigênio. O acoplamento entre enxofre e oxigênio é confirmado pela presença de densidade eletrônica concentrada nestes átomos e que se estende do polímero à superfície de TiO₂, como mostrado na Figura 6.15. A energia correspondente a este estado se encontra próxima ao topo da banda de valência do óxido (0 eV), em acordo com a localização dos estados de enxofre e de carbono β do polímero isolado.

Nossos resultados indicam portanto que, em termos energéticos, um portador de carga positiva - buraco - no óxido poderia ser injetado no polímero, como suposto inicialmente. Além disso, estes resultados indicariam também que, com pouquíssima entrada de energia, um elétron no HOMO poderia passar para a banda de condução do óxido. Entretanto, para compreender a origem da quase-coincidência do HOMO do polímero e do fundo da banda de condução do óxido, devemos levar em consideração que os métodos DFT acabam por subestimar o *gap* de energia entre as bandas de valência e de condução de qualquer sistema. Este problema (conhecido como descontinuidade do *gap* [94, 95, 96, 97]) deriva da condição de partículas independentes inicial, e da falta de tratamento mais completo da correlação eletrônica. No caso do óxido, o *gap* DFT-GGA muito reduzido deve-se sobretudo à falta de correlação para o tratamento dos orbitais 3*d* do metal de transição, e à diferença sensível de caráter eletrônico entre os estados O 2*p* (ocupados) e os referidos Ti 3*d* (desocupados). Para obter um *gap* elétrico mais razoável, tanto para um como outro material, deveríamos incluir tratamento além da DFT. Além do mais, não podemos ter uma previsão quantitativa do grau de deslocamento energético das fronteiras de *gap* nos dois materiais. As energias de correção dos auto-valores de Kohn-Sham correspondentes aos limites de banda são afetados de forma diferente, pois dependem do caráter de localização destes estados. A descrição dos estados localizados,

sobretudo dos estados do tipo d dos átomos de titânio, poderia ser melhorada com a inclusão da energia de Hubbard, com o uso do chamado método GGA+U. Como resultado teríamos certamente maior separação entre as bandas do tipo d ocupadas e desocupadas com o conseqüente levantamento do fundo da condução. Lembrando que as bandas de condução de energia mais baixa do sistema híbrido são formadas somente por níveis d do metal de transição, teríamos desse modo a reconstituição de um *gap* de energias proibidas no sistema híbrido. Poderíamos também ir além da aproximação GGA+U e tentar a correlação por perturbação através do método de funções de Green [97], que entretanto está neste momento fora de nossas dimensões de recursos computacionais.

Podemos entretanto esperar que seja mantida a barreira entre as bandas de valência dos dois sistemas mesmo com a inclusão de correções de correlação. Isto se deve à existência dos estados que acoplam átomos do polímero e do TiO₂ na região do topo da banda de valência do óxido, ainda que as correções tenham efeitos diferentes sobre as energias de topo de banda de valência de cada sistema, pois o caráter dos estados O $2p$ também é certamente distinto do caráter conjugado da banda HOMO do polímero, estado que “amarra” de certa forma os dois sistemas. Além disso, os estados que devem apresentar maiores deslocamentos de energia serão provavelmente aqueles dos níveis d de titânio. De qualquer forma, podemos ter a informação qualitativa de que a transmissão de buracos na direção TiO₂ $\rightarrow$ PT é favorecida por essa configuração de contato.

Capítulo 7

Conclusões

Este trabalho teve como objetivo investigar a formação da interface entre oligômeros de tiofeno e a superfície (101) de TiO_2 -anatase, além de se obter as propriedades eletrônicas do sistema híbrido. Devido à necessidade de se utilizar modelos com cerca de milhares de átomos, optamos por adotar uma metodologia de multi-formalismo que inclui o uso de dinâmica molecular clássica. As simulações de deposição de oligômeros foram realizadas somente após a reparametrização do campo de força UFF, uma vez que seus parâmetros originais não permitiam a reprodução da estrutura de oligômeros obtida, seja através de cálculos *ab initio*, seja de dados experimentais. Foi possível então simular o processo de deposição dos oligômeros sobre TiO_2 , assim como ocorre na técnica de evaporação térmica a vácuo. Verificamos a formação do filme de tiofeno por meio de diferentes regimes de fluxo de deposição. Da análise destes resultados foi selecionada uma configuração para o sistema híbrido de politiofeno e TiO_2 para o cálculo das propriedades eletrônicas, que indicam a possibilidade de transferência de portadores de carga entre os sistemas orgânico e inorgânico.

Iniciando pela discussão dos resultados de parametrização do campo de força UFF para seu uso com oligômeros de tiofeno, constatamos que a parametrização da interação eletrostática, por meio da escolha das cargas associadas aos átomos do modelo, é crítica para se obter a correta energia de estabilidade relativa entre as

possíveis conformações de equilíbrio dos oligômeros. Além disso, essa interação é decisiva para a descrição do arranjo final das moléculas interagentes em simulações de dinâmica molecular. No caso específico do átomo de enxofre na configuração $C - S - C$, existe discrepância entre os sinais das cargas obtidas pelo método de equilíbrio de cargas (QEq) e por métodos *ab initio*, assim como também ocorre com os átomos de carbono α do anel. Com o uso do QEq, as cargas negativas dos átomos de enxofre e as positivas dos átomos de carbono α têm como principal consequência a inversão do momento de dipolo do anel de tiofeno em relação àquele obtido com as cargas *ab initio*, o que influencia fortemente a interação inter-molecular. É interessante notar que a escolha final do conjunto de cargas acaba também por ter grande influência sobre a parametrização da energia potencial de torsão entre anéis vizinhos. Esta constatação já seria suficiente para propormos que sejam verificadas as cargas fornecidas pelo método QEq sempre que possível, comparando-as com resultados *ab initio* para alguma conformação da molécula ou cristal, antes de se iniciar o uso de um campo de força empírico para simulação de dinâmica molecular.

A necessidade de uma nova reparametrização do campo de força, já em uma etapa avançada do estudo do sistema híbrido (embora a primeira parametrização parecesse apropriada segundo testes realizados inicialmente com cristais de oligômeros), mostra que a validação de um campo de força deve ser realizada através de um conjunto de testes o mais amplo possível. No nosso caso específico, testamos não somente a otimização estrutural de sistemas ordenados, em que o arranjo molecular é bem definido, mas também simulações de dinâmica molecular em sistemas desordenados (gás).

Já no caso dos estudos quânticos *ab initio*, da comparação entre as propriedades obtidas para diferentes sistemas de tiofeno com diferentes métodos, verificamos a coerência dos resultados calculados com os formalismos de Hartree-Fock e DFT, e em particular a coerência entre os métodos PWSCF e PAW, diferentes implementações do cálculo de estrutura eletrônica com DFT, o que nos permite uma escolha muito livre do método adotado para estudar cada caso. Para o estudo da estrutura

eletrônica do sistema híbrido, adotamos o método PWSCF, que não usa dinâmica molecular *ab initio* de Car-Parrinello.

Passando agora à análise dos nossos resultados, a deposição de α -T4 sobre a superfície (101) de TiO_2 mostra a formação de filme de oligômeros desordenado e denso. A análise da camada de interface logo acima do substrato revela a presença de uma maioria de moléculas com um único anel em contato com o óxido e cadeias cujas orientações se aproximam da direção normal à superfície, ou seja, de moléculas que se dispõem quase “em pé”, observadas sobretudo nas simulações nas quais a espessura do filme orgânico é pelo menos comparável ao comprimento dos oligômeros. Entretanto, observam-se também nesta camada de interface moléculas com cadeias paralelas ao plano da superfície, o que permitiria um melhor contato entre os sistemas orgânico e inorgânico. Assim, a própria presença de moléculas “deitadas” na superfície indica a possibilidade de uma interação entre ambos os sistemas que levaria mesmo a uma transferência de carga. Um fator que propiciaria um aumento de contato entre os oligômeros “deitados” e o óxido é a existência de um alinhamento preferencial das moléculas ao longo de uma direção de periodicidade dos átomos da superfície, possível graças à quase comensurabilidade entre o comprimento associado a pares de anéis de tiofeno vizinhos e a distância entre os átomos de oxigênio mais externos da superfície na direção [130].

A partir destes resultados, ou seja, a presença de oligômeros “deitados” e a existência de um alinhamento preferencial na superfície, passamos ao estudo da estrutura eletrônica do sistema híbrido, escolhendo como sistema modelo o polímero infinito, politiofeno (PT), disposto sobre o TiO_2 ao longo da direção [130].

Para o sistema PT/ TiO_2 analisado por meio de método *ab initio*, verificamos um alinhamento entre as bandas de valência dos sistemas orgânico e inorgânico que favorece a transferência de buracos do óxido para o polímero [22, 23], ao mesmo tempo em que impede que um buraco do topo da banda de valência do polímero, resultado, por exemplo, da geração de um exciton, seja injetado no óxido. Além disso, observamos um forte acoplamento de estados dos átomos de enxofre e oxi-

gênio, confirmado pela extensão da densidade eletrônica sobre estes átomos, o que permitiria então mediar a transferência de portadores de carga.

Nossos resultados DFT mostram um *gap* de energias proibidas entre as bandas de valência (do polímero) e de condução (do óxido) bastante reduzido, devido à proximidade do HOMO do polímero ao fundo da banda de condução do TiO₂. Este problema deve-se sobretudo à aproximação adotada nos métodos DFT para a correlação eletrônica, de modo que não obtemos um tratamento adequado para valores de função trabalho ou de *gap* elétrico. No nosso caso, temos ainda grandes diferenças entre a localização dos orbitais, especialmente levando em conta que as fronteiras do *gap* envolvem níveis 3*d* do metal de transição. A descrição dos estados localizados poderia ser melhorada com a aproximação da inclusão da energia de Hubbard, levando a uma maior separação entre as bandas do tipo *d* ocupadas e desocupadas e à abertura do *gap*, ou de forma mais completa incluindo correção além-DFT para a correlação eletrônica.

Não obstante, temos fortes indicações de que o alinhamento obtido para as bandas de valência dos sistemas orgânico e inorgânico seja mantido, devido à existência de um estado de energia que atravessa a interface óxido-polímero, associado aos átomos de enxofre e oxigênio. Nestas condições, os resultados obtidos aqui confirmam a adequação do sistema híbrido de tiofeno e TiO₂ para uso em dispositivos fotovoltaicos, uma vez que o alinhamento de níveis de energia e a existência de estados que acoplam os dois sistemas garantem que possa haver injeção de buracos no tiofeno e que buracos gerados em níveis de energia próximos ao HOMO do polímero se mantenham na camada polimérica quando da separação do exciton.

Como trabalhos futuros propomos investigar a deposição de oligômeros de tiofeno com número ímpar de anéis, de modo a se observar o efeito do momento de dipolo elétrico total destas moléculas na formação da interface do sistema híbrido. Também seria interessante o estudo de deposições em outras superfícies de TiO₂-anatase, e mesmo de TiO₂-rutilo, em superfícies perfeitas e com degraus, para se verificar a possibilidade de mudança na orientação dos oligômeros de tiofeno.

Como resultados mais relevantes, destacamos que a utilização da superfície (101) da forma anatase mostrou ser favorável à disposição “deitada” de α -T4 na camada de interface, em coexistência com moléculas “em pé”, favorecendo a transferência de portadores através da interface, o qual poderia ser testado experimentalmente. Outro possível fator de melhora do contato seria o uso de cadeias mais longas, o que aumentaria o tempo de permanência da molécula na orientação preferencial. Finalmente, nosso trabalho indica a possibilidade de, realisticamente, se desenhar interfaces “ótimas” para dispositivos fotovoltaicos a partir de cálculos teóricos multi-escala.

Apêndice A

Parâmetros do Campo de Força UFFn

Apresentamos aqui os parâmetros utilizados no campo de força UFFn para os sistemas de tiofeno e de TiO_2 . São mostradas as cargas atômicas, obtidas a partir de cargas *ab initio* de Hirshfeld, e os parâmetros estruturais associados aos termos de energia de estiramento e ângulo simples para os sistemas de TiO_2 e termos de energia torção tanto para TiO_2 quanto para tiofenos.

Tabela A.1: Cargas atômicas associadas aos tipos de átomos utilizados na parametrização do campo de força UFFn para o cristal e a superfície (101) de TiO_2 -anatase.

Tipos de Átomo	Carga (<i>e</i>)
Ti6+4, Ti5_S	0,3286
O_3, O_3_S	-0,1643

Tabela A.2: Parametrização do campo de força UFFn para o cristal e a superfície (101) de TiO₂-anatase.

Termo de Energia	Tipos de Átomo	Forma Funcional	Parâmetros
Estiramento	Ti6+4 - O_3	harmônica	$K_{ij} = 534,829 \text{ kcal/mol.Å}^2$ $r_{0ij} = 1,9658 \text{ Å}$
Estiramento	Ti5_S - O_3	harmônica	$K_{ij} = 534,829 \text{ kcal/mol.Å}^2$ $r_{0ij} = 2,0040 \text{ Å}$
Estiramento	Ti6+4 - O_3_S	harmônica	$K_{ij} = 534,829 \text{ kcal/mol.Å}^2$ $r_{0ij} = 1,8030 \text{ Å}$
Estiramento	Ti5_S - O_3_S	harmônica	$K_{ij} = 534,829 \text{ kcal/mol.Å}^2$ $r_{0ij} = 1,7380 \text{ Å}$
Ângulo Simples	Ti6+4 - O_3 - Ti6+4	cosseno-harmônica	$K_{ijk} = 215,0307 \text{ kcal/mol}$ $\theta_{0ijk} = 127,5^\circ$
Ângulo Simples	Ti6+4 - O_3 - Ti5_S	cosseno-harmônica	$K_{ijk} = 215,0307 \text{ kcal/mol}$ $\theta_{0ijk} = 128,2^\circ$
Ângulo Simples	Ti5_S - O_3 - Ti5_S	cosseno-harmônica	$K_{ijk} = 215,0307 \text{ kcal/mol}$ $\theta_{0ijk} = 136,0^\circ$
Ângulo Simples	Ti6+4 - O_3_S - Ti5_S	cosseno-harmônica	$K_{ijk} = 215,0307 \text{ kcal/mol}$ $\theta_{0ijk} = 119,5^\circ$
Ângulo Simples	O_3 - Ti6+4 - O_3	cosseno-periódica	$K_{ijk} = 245,2744 \text{ kcal/mol}$ $p = 4, b = 1$
Ângulo Simples	O_3 - Ti5_S - O_3	cosseno-periódica	$K_{ijk} = 248,5 \text{ kcal/mol}$ $p = 4, b = 1$
Ângulo Simples	O_3 - Ti6+4 - O_3_S	cosseno-periódica	$K_{ijk} = 200,0 \text{ kcal/mol}$ $p = 4, b = 1$
Ângulo Simples	O_3 - Ti5_S - O_3_S	cosseno-periódica	$K_{ijk} = 245,2744 \text{ kcal/mol}$ $p = 5, b = 1$
Ângulo de Torsão	Ti5_S-O_3-Ti5_S-O_3_S	diedral deslocada	$V_{ijkl} = 670,0 \text{ kcal/mol}$ $\phi_{0ijkl} = 0^\circ$ $n = 3$

Tabela A.3: Tipos de átomos e suas cargas configuradas no campo de força parametrizado para moléculas de tiofeno.

Tipo de Átomo	Carga (e)
CA (C_α^i)	-0,0317
CA_E (C_α^e)	-0,0645
CB (C_β)	-0,0633
S_E (S^e)	0,0801
S	0,0958
H_E (H_α^e)	0,0485
H_	0,0471

Tabela A.4: Parametrização do campo de força UFFn para moléculas de tiofeno. Todos os parâmetros se referem à energia de torção com a forma funcional diedral deslocada.

Tipos de Átomo	Parâmetros		
	V_{ijkl} (kcal/mol)	n	ϕ_{0ijkl} ($^\circ$)
S - CA - CA - S	0,4518	1	0
	-3,7852	2	0
	0,0560	3	0
	0,6094	4	0
S - CA - CA - CB	0,4518	1	180
	-3,7852	2	0
	0,0560	3	180
	0,6094	4	0
CB - CA - CA - CB	0,4518	1	0
	-3,7852	2	0
	0,0560	3	0
	0,6094	4	0
S_E - CA - CA - S	0,4518	1	0
	-3,7852	2	0
	0,0560	3	0
	0,6094	4	0
S_E - CA - CA - CB	0,4518	1	180
	-3,7852	2	0
	0,0560	3	180
	0,6094	4	0

Bibliografia

- [1] J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, and A. B. Holmes. *Nature*, 347:539, 1990.
- [2] F. Geiger, M. Stoldt, H. Schweizer, P. Buerle, and E. Umbach. *Adv. Mater.*, 5:922, 1993.
- [3] F. Garnier, R. Hajlaoui, A. Yassar, and P. Srivastava. *Science*, 265:1684, 1994.
- [4] M. Muccini. *Nature Materials*, 5:605, 2006.
- [5] H. Sirringhaus, T. Kawase, R. H. Friend, T. Shimoda, M. Inbasekaran, W. Wu, and E. P. Woo. *Science*, 290:2123, 2000.
- [6] R. A. Street, A. Salleo, and M. L. Chabinyc. *Phys. Rev. B*, 68:085316, 2003.
- [7] G. Wang, J. Swensen, D. Moses, and A. J. Heeger. *J. Appl. Phys.*, 93:6137, 2003.
- [8] H. Sirringhaus, P. J. Brown, R. H. Friend, M. M. Nielsen, K. Bechgaard, B. M. W. Lanveld-Voss, A. J. H. Spiering, R. A. J. Janssen, E. W. Meijer, P. Herwig, and D. M. de Leeuw. *Nature*, 401:685, 1999.
- [9] F. Martinez, R. Voelkel, D. Naegle, and H. Naarmann. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 167:227, 1989.
- [10] O. Bohme, Ch. Ziegler, and W. Gopel. *Synth. Met.*, 67:87, 1994.

-
- [11] O. Bohme, Ch. Ziegler, and W. Gopel. *Adv. Mater.*, 6:587, 1994.
- [12] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Lévy, and G. Burri. *Solid State Commun.*, 87:847, 1993.
- [13] U. Diebold. *Surf. Sci. Rep.*, 293:1, 2002.
- [14] R. Hengerer et al. *J. Electrochem. Soc.*, 147:1467, 2000.
- [15] L. G. C. Rego and V. S. Batista. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:7989, 2003.
- [16] M. Lazzeri, A. Vittadini, and A. Selloni. *Phys. Rev. B*, 65:155409, 2001.
- [17] H.-J. Egelhaaf, P. Bäuerle, K. Rauer, V. Hoffmann, and D. Oelkrug. *Synth. Met.*, 61:143, 1993.
- [18] E. Muller and Ch. Ziegler. *J. Mater. Chem.*, 10:47, 2000.
- [19] J. Loferski. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, 1:67, 1993.
- [20] B. O'Regan and M. Grätzel. *Nature*, 353:737, 1991.
- [21] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel. *J. Am. Chem. Soc.*, 115:6382, 1993.
- [22] P. Ravirajan, S. A. Haque, J. R. Durrant, D. Poplavskyy, D. D. C. Bradley, and J. Nelson. *J. Appl. Phys.*, 95:1473, 2004.
- [23] B. van der Zanden, R. van de Krol, J. Schoonman, and A. Goossens. *Appl. Phys. Lett.*, 84:2539, 2004.
- [24] C. C. J. Roothaan. *Rev. Mod. Phys.*, 23:69, 1951.
- [25] M. J. Frisch et. al. *Gaussian 03, Revision B.05*. Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
- [26] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Theory*. Dover Publications, 1996.

-
- [27] R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, 23:1833, 1955.
- [28] P-O Löwdin. *J. Chem. Phys.*, 18:365, 1950.
- [29] P-O Löwdin. *Phys. Rev.*, 97:1490, 1955.
- [30] F. L. Hirshfeld. *Theoret. Chim. Acta. (Berl.)*, 44:129, 1977.
- [31] <http://www.abinit.org>.
- [32] P. Hohenberg and W. Kohn. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964.
- [33] W. Kohn and L.J. Sham. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965.
- [34] J. P. Perdew and A. Zunger. *Phys. Rev. B*, 23:5048, 1981.
- [35] D. M. Ceperley and B. J. Alder. *Phys. Rev. Lett.*, 45:556, 1980.
- [36] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865, 1996.
- [37] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045, 1992.
- [38] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. Saunders College Publishing, 1976.
- [39] M. L. Cohen. *Solid State Commun.*, 107:589, 1998.
- [40] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, and D. C. Allan. *Comput. Mater. Sci.*, 25:478, 2002.
- [41] S. Baroni, A. Dal Corso, S. Gironcoli, and P. Giannozzi. <http://www.pwscf.org>, 2001.
- [42] P.E. Blöchl. 50:17953, 1994.
- [43] R. Car and M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471, 1985.

-
- [44] O. K. Andersen. *Phys. Rev. B*, 12:3060, 1975.
- [45] D. D. Koelling and B. N. Harmon. *J. Phys. C*, 10:3107, 1977.
- [46] Cerius. Accelrys Inc. 2001.
- [47] A.K. Rappé, C.J. Casewit, K.S. Colwell, W.A. Goddard III, and W.M. Skiff. *J. Am. Chem. Soc.*, 114:10024, 1992.
- [48] P. P. Ewald. *Ann. d. Physik*, 64:253, 1921.
- [49] M. P. Tosi. *Solid State Physics*, 16:107, 1964.
- [50] N. Karasawa and W. A. Goddard III. *J. Phys. Chem.*, 93:7320, 1989.
- [51] A. K. Rappé and W. A. Goddard III. *J. Phys. Chem.*, 95:3358, 1991.
- [52] R. Fletcher and C. M. Reeves. *Comput. J.*, 7:149, 1964.
- [53] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. *J. Chem. Phys.*, 81:3684, 1984.
- [54] H. C. Andersen. *J. Chem. Phys.*, 72:2384, 1980.
- [55] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson Jr., and J. V. Smith. *J. Am. Chem. Soc.*, 109:3639, 1987.
- [56] D. T. Cromer and K. Herrington. *J. Am. Chem. Soc.*, 77:4708, 1955.
- [57] K. J. Hameeuw, G. Cantele, D. Ninno, F. Trani, and G. Iadonisi. *J. Chem. Phys.*, 124:024708, 2006.
- [58] M. Lazerri, A. Vittadini, and A. Selloni. *Phys. Rev. B*, 63:155409, 2001.
- [59] Y. R. Park and K. J. Kim. *Thin Solid Films*, 484:34, 2005.
- [60] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, and F. Lévy. *J. Appl. Phys.*, 75:2945, 1994.

-
- [61] R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt, and A. J. Freeman. *Phys. Rev. B*, 61:7459, 2000.
- [62] S.-D. Mo and W. Y. Ching. *Phys. Rev. B*, 51:13023, 1995.
- [63] M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, H. Arakawa, and X. Gonze. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 39:L847, 2000.
- [64] H. Sato, K. Ono, T. Sasaki, and A. Yamagishi. *J. Phys. Chem. B*, 107:9824, 2003.
- [65] S. Samdal, E. J. Samuelsen, and H. V. Volden. *Synth. Met.*, 59:259, 1993.
- [66] P. Puschnig and C. Ambrosch-Draxl. *Synth. Met.*, 119:245, 2001.
- [67] M. Alves-Santos, L. Y. A. Dávila, H. M. Petrilli, R. B. Capaz, and M. J. Caldas. *J. Comput. Chem.*, 27:217, 2006.
- [68] N. A. Lima and M. J. Caldas. *Phys. Rev. B*, 72:033109, 2005.
- [69] Andrea Ferretti, Alice Ruini, Elisa Molinari, and Marilia J. Caldas. 90(8):086401–1–086401–4, February 2003.
- [70] A. Ferretti, A. Ruini, G. Bussi, E. Molinari, and M. J. Caldas. *Phys. Rev. B*, 69(20):205205, May 2004.
- [71] Andrea Ferretti. Intermolecular intercalations in conjugated polymers for optoelectronic applications. Master’s thesis, Università di Modena e Reggio Emilia, Orientadoras Profa. Dra. E. Molinari e Dra. A. Ruini, 2001.
- [72] Giovanni Bussi. Proprietà ottiche di polimeri coniugati. Master’s thesis, Università di Modena e Reggio Emilia, Orientadoras Profa. Dra. E. Molinari e Dra. A. Ruini, 2001.
- [73] K. Sakurai, H. Tachibana, N. Shiga, C. Terakura, M. Matsumoto, and Y. Tokura. *Phys. Rev. B*, 56:9552, 1997.

- [74] G. Bussi, A. Ruini, E. Molinari, M. J. Caldas, P. Puschnig, and C. Ambrosch-Draxl. *Appl. Phys. Lett.*, 80(22):4118–4120, June 2002.
- [75] J. Tersoff. *Phys. Rev. B*, 37:6991, 1988.
- [76] J. F. Justo, M. Z. Bazant, E. Kaxiras, V. V. Bulatov, and S. Yip. *Phys. Rev. B*, 58:2539, 1998.
- [77] N. A. Marks. *Phys. Rev. B*, 63:035401, 2000.
- [78] T. F. Soules. *J. Chem. Phys.*, 71:4570, 1979.
- [79] T. F. Soules and A. K. Varshneya. *J. Am. Chem. Soc.*, 64:145, 1981.
- [80] B. M. Silva. Estudo teórico de oligotiofenos puros e metilados. Master’s thesis, Instituto de Física-USP, Orientadora Profa. Dra. M. J. Caldas, 2005.
- [81] V. Swamy and L. S. Dubrovinsky. *J. Phys. Chem. Solids*, 62:673, 2001.
- [82] L. Y. A. Dávila. *Estudo Teórico de Formas Condensadas de Polianilinas*. PhD thesis, Instituto de Física-USP, Orientadora Profa. Dra. M. J. Caldas, 2005.
- [83] A. Almenningen, O. Bastiansen, L. Fernholt, B. N. Cyvin, S. J. Cyvin, and S. Sandal. *J. Mol. Struct*, 128:5976, 1985.
- [84] R. B. Capaz and M. J. Caldas. *J. Mol. Struct. (Theochem)*, 464:31, 1999.
- [85] J. Trotter. *Acta Struct*, 14:1135, 1961.
- [86] P. Bucci, M. Longeri, C. A. Verracini, and L. Lunazzi. *J. Am. Chem. Soc.*, 96:1305, 1974.
- [87] M. Pelletier and F. Brisse. *Acta Cryst.*, C50:1942, 1994.
- [88] T. Siegrist, C. Kloc, R. A. Laudise, H. E. Katz, and R. C. Haddon. *Adv. Mater.*, 10:379, 1998.

-
- [89] F. De Proft, C. Van Alsenoy, A. Peeters, W. Langenaeker, and P. Geerlings. *J. Comput. Chem.*, 23:1198, 2002.
- [90] J. F. Harrison. *J. Chem. Phys.*, 119:8763, 2003.
- [91] R. F. W. Bader. *Atoms in Molecules*. Oxford University Press, 1990.
- [92] A. M. Pendás, V. Luaña, L. Pueyo, E. Francisco, and P. Mori-Sánchez. *J. Chem. Phys.*, 117:1017, 2002.
- [93] A. Ferretti. *Transport properties of molecular nanostructure*. PhD thesis, Università di Modena e Reggio Emilia, Orientadoras Profa. Dra. E. Molinari e Dra. R. Di Felice, 2004.
- [94] F. P. Rosselli, A. B. F. da Silva, and K. Capelle. *Submetido*, 2006.
- [95] J. P. Perdew, S. Kurth, A. Zupan, and P. Blaha. 82(12):2544–2547, 1999.
- [96] A. Ruini, M. J. Caldas, G. Bussi, and E. Molinari. *Phys. Rev. Lett.*, 88(20):206403, 2002.
- [97] L. Hedin and S. Lundqvist. 23:1–181, 1969.