

Este exemplar corresponde  
à redação final de tese de  
de pelo aluno Francisco Carlos Lavarda  
& aprovada pela comissão julgadora  
Campinas, 11 de outubro de 1994  
Bernardo Laks

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN"

TRANSIÇÃO ISOLANTE-METAL EM POLÍMEROS CONDUTORES

Por: Francisco Carlos Lavarda

Orientador: Prof. Dr. Bernardo Laks

Trabalho apresentado ao Instituto de Física da  
Universidade Estadual de Campinas como parte  
integrante dos requisitos para a obtenção do  
título de Doutor em Física.

TRANSIÇÃO ISOLANTE-METAL EM POLÍMEROS CONDUTORES

Por: Francisco Carlos Lavarda<sup>1</sup>

Orientador: Prof. Dr. Bernardo Laks

Co-orientadores: Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos  
e Prof. Dr. Douglas Soares Galvão

## RESUMO

Os polímeros condutores são materiais que podem ter a sua condutividade elétrica aumentada de várias ordens de grandeza por meio da intercalação de espécies químicas aceitadoras ou doadoras em sua malha polimérica (dopagem) e, dependendo do polímero, pode atingir valores típicos de um metal. Este crescimento é acompanhado de modificações nos espectros de absorção óptica e susceptibilidade magnética, característicos de uma transição isolante-metal. Apesar de geralmente se observar uma termoeletricidade quase-metálica em polímeros altamente dopados, outros dados - como os de absorção no infra-vermelho, que indicam distribuição não-homogênea de carga - mostram que não se trata de metais comuns. A desordem estrutural destes materiais tem sido usada como explicação para uma variedade de fenômenos observados. Neste trabalho, apresentamos uma série de estudos teóricos onde procuramos investigar a influência da desordem na distribuição dos contra-íons dopantes sobre a estrutura eletrônica dos polímeros. A partir de hamiltonianos simples, mostramos que esta desordem é fundamental na previsão teórica de uma transição isolante-metal para o poliacetileno, politiofeno e polianilinas substituídas. Observamos que a segregação de dopantes desempenha papel importante na transição e é um efeito presente nos três polímeros estudados, mesmo usando diferentes tipos de hamiltoniano para cada material. Além disso, provamos que é possível obter espalhamento ressonante de estados eletrônicos para polímeros substituídos dopados, fato que amplia a aplicação do "Random Dimer Model", um modelo sobre a origem da transição isolante-metal que tem sido objeto de intensos estudos.

## ABSTRACT

Conducting polymers are materials which show a dramatic electric conductivity increase by many orders of magnitude by means of doping by charge transferring reactions with an oxidizing or reducing agent. For some polymers, the conductivity could have values in the metallic regime. This increase brings together some new features in the optical absorption and magnetic susceptibility spectra typical of a insulator-to-metal transition. Despite the quasi-metallic thermopower in the highly doped phase, another data - like the infra-red absorption which indicates non-homogeneous electronic charge distribution - shows that conducting polymers are not common metals. The structural disorder present in this materials have been the explanation for several observed phenomena. In this work, we present a series of theoretical studies to investigate the influence of disorder in the dopant distribution on the polymers' electronic structure. With simple hamiltonians we show that this disorder is of fundamental importance for the insulator-to-metal transition on polyacetylene, polythiophene and substituted polyanilines. We observed that segregation of dopants plays important role in the transition and is present in all the polymers studied, despite the differences in the hamiltonians. Also, we show that is possible to have resonant scattering of electronic states in doped substituted polymers, which extend the "Random Dimer Model". This model about the origin of extended states in disordered systems has been object of intense studies.

## ÍNDICE

Resumo .....	<i>iii</i>
Abstract .....	<i>iv</i>
Índice .....	<i>v</i>
Abreviaturas .....	<i>vii</i>
Agradecimentos .....	<i>ix</i>
Capítulo I: Introdução .....	1
Capítulo II: Poliacetileno	
II.1: Introdução .....	19
II.2: Hamiltoniano e Metodologia .....	27
II.3: Resultados .....	34
II.3.1: Análise do Gap .....	34
II.3.1.1: O Caso Ordenado .....	34
II.3.1.2: O Caso Desordenado .....	37
II.3.2: Análise das Funções de Onda .....	40
II.3.2.1: O Caso Ordenado .....	42
II.3.2.2: O Caso Desordenado .....	45
II.3.3. Modificação do Modelo Original .....	47
II.3.4. O Efeito da Desordem Segregacional .....	51
II.4: Discussão .....	53
II.5: Sumário .....	61
Nota e Referências .....	62
Capítulo III: Politiofeno	
III.1: Introdução .....	65
III.2: Hamiltoniano e Metodologia .....	69

III.3: Resultados .....	75
III.3.1: Dopagem Uniforme: Rede Bipolarônica .....	76
III.3.2: Dopagem Levemente Não-Uniforme .....	78
III.3.3: Dopagem Não-Uniforme: Ilhas de Bipólarons .....	79
III.3.4: Dopagem Não-Uniforme: Distribuições Desordenadas de Bipólarons .....	83
III.4: Discussão .....	87
III.5: Sumário .....	91
Referências .....	92
Capítulo IV: Polianilinas	
IV.1: Introdução .....	94
IV.2: Hamiltoniano e Metodologia .....	101
IV.3: Resultados .....	104
IV.3.1: Cálculos de Estrutura Eletrônica .....	104
IV.3.1.1: A Transição Isolante-Metal nas Polianilinas Substituídas .....	105
IV.3.1.2: O Efeito da Desordem Segregacional .....	110
IV.3.2: O Cálculo do Coeficiente de Reflexão .....	114
IV.4: Discussão .....	122
IV.5: Sumário .....	125
Referências .....	126
Capítulo V: Conclusões .....	128
Apêndice .....	133

## ABREVIATURAS

AM1.....	<i>Austin Method One</i>
CMC.....	modelo <i>Copper-Mean Chain</i>
DE.....	densidade de estados
DEEF.....	densidade de estados na energia de Fermi
EF.....	energia de Fermi
$E_g$ .....	diferença de energia entre o último nível eletrônico ocupado e o primeiro nível desocupado
EP.....	esmeraldina protonada
ESR.....	<i>Electron Spin Resonance</i>
HOMO.....	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HS.....	Hückel Simples
IRAV.....	<i>infra-red active vibrational mode</i>
LUMO.....	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
MNDO.....	<i>Modified Neglect of Differential Overlap</i>
nc2s.....	número de átomos de carbono entre dois centros de sólitons
PA.....	poliacetileno
PA-ad.....	poliacetileno altamente dopado
PANI.....	polianilina(s)
PANI-S.....	polianilinas(s) substituída(s)
PDMA.....	poli(2,5-dimetilanilina)
PDMOA.....	poli(2,5-dimetoxianilina)
PMA.....	poli(2-metilanilina)
PMOA.....	poli(2-metoxianilina)
PPY.....	polipirrol

PT.....politiofeno  
RDM.....*Random Dimer Model*  
SSH.....Su, Schrieffer e Heeger  
THE.....Teoria Hückel Estendida  
VEH.....*Valence Effective Hamiltonian*  
 $\gamma$ .....concentração de dopantes (o modo de calcular este valor  
pode variar dependendo do polímero)  
 $\gamma_c$ .....concentração crítica de dopantes para a qual ocorre uma  
transição isolante-metal (ou semiconductor-metal).  
 $\alpha$ .....absorção óptica  
 $\sigma$ .....condutividade elétrica  
 $\kappa_p$ .....susceptibilidade de Pauli

## AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Bernardo Laks pela orientação deste trabalho;
- À Profa. Dra. Maria Cristina dos Santos e ao Prof. Dr. Douglas Soares Galvão pela co-orientação;
- Ao Departamento de Física da UNESP/Bauru pelo esforço no sentido de sempre dar condições de desenvolvimento a trabalho;
- Ao CNPq e CAPES/PICD pelas bolsas de doutorado e doutorado/transporte que me foram concedidas;
- Ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" pelas condições de trabalho oferecidas. Em especial, à Secretaria de Pós-Graduação, Centro de Computação "John David Rogers", Biblioteca do IFGW, e Secretaria do Departamento de Física Aplicada pela presteza com que sempre fui atendido.
- Aos colegas do Grupo de Sólidos Orgânicos e Novos Materiais pela convivência produtiva;
- À Nadia, nossas famílias e a todos os amigos pela torcida. Ao Aldo, pela leitura paciente do trabalho.

"A verdade é, quase sempre, exatamente o contrário do que se acredita em geral"

Jean de La Bruyère (1645-96)

"Todos concordamos que a sua teoria é maluca. O problema que nos divide é o seguinte: será que ela é suficientemente maluca para ser correta?"

Niels Bohr

"Um modelo deve preencher certos requisitos: ele deve ser similar à realidade, deve ser suficientemente simples para ser matematicamente tratável, não pode ser simples demais para que seja interessante e não pode ser muito complicado, tal que alguém possa, com nossos meios atuais, fazer alguma coisa com ele."

O. Morgenster, em "Theory of Games", editado por A. Mensch (Elsevier, New York, 1966).

## CAPÍTULO I

---

### INTRODUÇÃO

Os polímeros condutores são materiais que podem ter a sua condutividade elétrica aumentada de várias ordens de grandeza por meio da intercalação de espécies químicas aceitadoras ou doadoras de elétrons em sua malha polimérica (dopagem). Estes polímeros, quando puros, são isolantes ou semicondutores. Dependendo do polímero, a condutividade pode atingir diferentes valores, chegando a  $10^5$  S/cm para o poliacetileno (PA) e 1000 S/cm para filmes de politiofeno (PT) estirados mecanicamente dopados com iodo a altas temperaturas [1]. Polipirrol, polianilina e poliparafenileno também exibem propriedades similares, embora alcancem menores valores de condutividade quando dopados. O valor da condutividade pode ser controlado pela concentração de dopantes e o processo é reversível.

Este fato e todas as suas implicações tecnológicas geraram toda uma linha de pesquisa interdisciplinar, reunindo a Química e

a Física. Uma cobertura abrangente da área está fora do escopo desta Introdução. Descreveremos aqui a fenomenologia básica envolvendo o processo de dopagem de polímeros conjugados. No final do capítulo adicionamos uma nota que remete a várias revisões sobre o assunto <1>. Nos capítulos seguintes, citamos os dados relevantes sobre poliacetileno, politiofeno e polianilinas.

O aumento da condutividade ( $\sigma$ ) devido à adição de dopantes é acompanhado de modificações nos espectros de absorção óptica ( $\alpha$ ) e da susceptibilidade magnética ( $\chi_p$ ) (veja a Fig. 1), formando um conjunto de dados que, até o momento, não foram totalmente esclarecidos. Os dados são dependentes do conjunto amostra/dopante, mas podemos observar algumas vezes uma transição bem definida entre dois regimes, um isolante e outro tipicamente metálico, para todos os materiais estudados neste trabalho. Em alguns casos, uma mudança abrupta entre os dois regimes é observado, levando alguns autores a interpretá-la como sendo uma transição de primeira ordem. A absorção óptica dos polímeros puros apresenta o primeiro pico de absorção na região do visível ou ultra-violeta próximo, mas, à medida que a concentração de dopante ( $y$ ) aumenta, passa a mostrar picos dentro do *gap*, até que torna-se uma absorção semelhante a de um metal. A susceptibilidade magnética de Pauli é praticamente nula até um valor crítico da concentração de dopantes ( $y_c$ ) e a partir daí, abruptamente, passa a ter valores apreciáveis, próximos ao estimado para um "condutor unidimensional".

É preciso esclarecer que a condutividade já possui valores significativos para  $y < y_c$  e que para  $y \approx y_c$  não se observa nenhuma mudança brusca na curva  $\sigma$  vs  $y$ . Existem diversos modelos

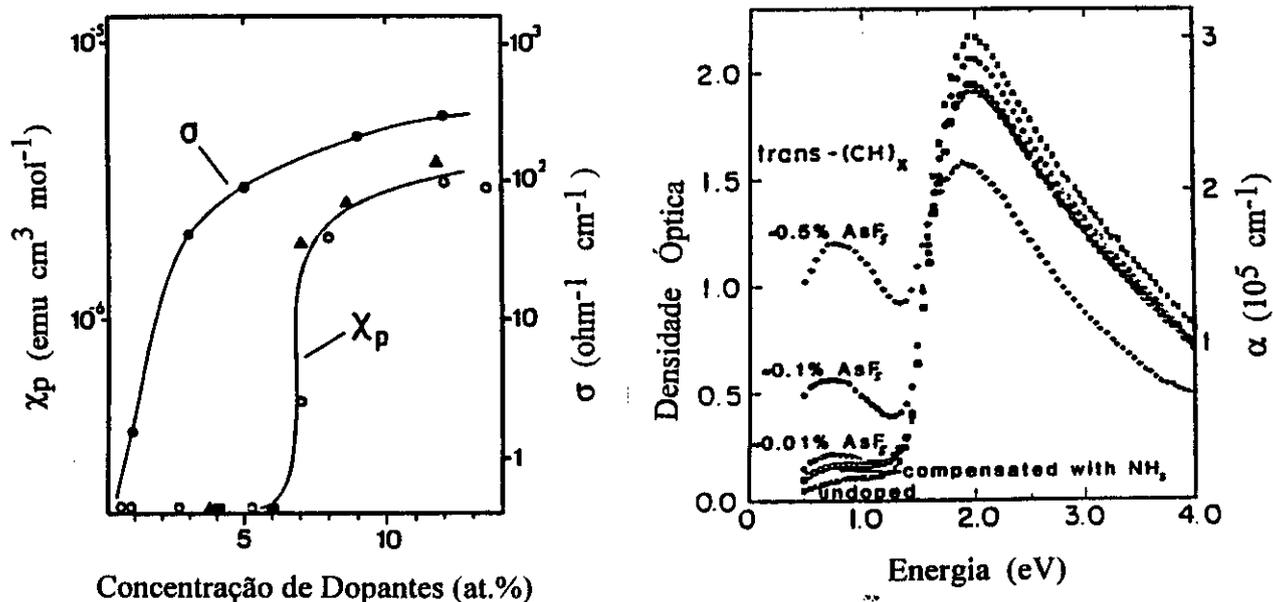


Figura 1. Efeitos típicos da dopagem sobre amostras de PA. Dados sobre: Susceptibilidade de Pauli  $\chi_p$ , condutividade  $\sigma$  e absorção óptica  $\alpha$  (Adv. Phys. 36, 385 (1987)).

para a condutividade macroscópica nos polímeros condutores, sendo que existe uma boa concordância dos dados experimentais com cálculos de condutividade por *hopping*, para  $y < y_c$ .

No entanto, além das três propriedades metálicas já citadas ( $\sigma$ ,  $\chi_p$  e  $\alpha$ ), a fase altamente dopada apresenta ainda termoeletricidade linear ou quase-linear em função da temperatura, o que também é típico de metais. Este conjunto de dados poderia estabelecer que os polímeros condutores altamente dopados são, de fato, metais comuns. Por outro lado, há duas propriedades que mostram que isto não ocorre. O comportamento da condutividade em função da temperatura é o oposto daquele observado em metais comuns e dados de espectroscopia no infra-vermelho sugerem que a distribuição de carga não é homogênea.

Com este conjunto conflitante de dados, a questão que se coloca é: que estrutura teriam esses materiais, que na fase ricamente dopada são tão diferentes de quando puros? O agente de tal modificação certamente é o dopante que difunde-se pela malha polimérica. A partir daí, dada a natureza do material e apesar da enorme quantidade de trabalhos experimentais e teóricos, não se tem estudos conclusivos sobre o papel destes dopantes dentro do polímero. Como exemplo, temos a dopagem de poliacetileno com metais alcalinos. Para dopantes de raio atômico pequeno parece que existe uma transferência de carga entre o dopante e a cadeia, enquanto para os átomos maiores parece existir ligação covalente entre os mesmos. Deste modo, podemos dizer que estamos longe de ter uma caracterização completa dos polímeros condutores.

Neste trabalho, estamos interessados em investigar as propriedades eletrônicas de polímeros altamente dopados. Mais especificamente, estudamos a evolução da estrutura eletrônica de diversos polímeros em função da concentração de dopantes. Diferentes mecanismos que levariam esses materiais a sofrer uma transição isolante-metal são testados e comparados.

Dentro deste trabalho, procuraremos trabalhar com as hipóteses que são mais aceitas e para as quais acumularam-se evidências experimentais. Dependendo do conjunto amostra/dopante existem algumas variações, mas o que segue é aceito em geral para a maioria dos casos: os dopantes difundem-se pelo polímero e ocorrem reações de transferência de carga entre eles e as cadeias, sem a formação de ligações químicas. Estas cargas em excesso modificam as propriedades das cadeias, que para  $y > y_c$  passam a exibir características metálicas.

Existindo a transferência de carga, o próximo passo é discutir o que acontece com uma cadeia orgânica conjugada com carga em excesso. Inicialmente, em comparação com os semicondutores comuns, se supôs que os elétrons eram adicionados à banda de valência ou removidos da banda de condução. No entanto, logo se observou, para baixos valores de  $\gamma$ , que os portadores de carga não possuem spin. Este fato forçou a busca de uma outra explicação.

Sabe-se que em moléculas orgânicas conjugadas é comum que a geometria de equilíbrio no estado ionizado seja diferente daquela do estado fundamental [2]. Como exemplo, o bifenil neutro possui uma geometria aromática (benzenóide) enquanto o complexo  $\text{Rb}^+(\text{bifenil})^-$  possui uma estrutura distorcida, com ligações mais localizadas (quinóide). Para polímeros orgânicos conjugados, é energeticamente mais favorável localizar a carga em excesso na cadeia em uma região onde a geometria seja localmente distorcida. Esta distorção da cadeia ao redor da carga é interpretada como produto de um forte acoplamento elétron-fônon.

As conseqüências desta localização de carga sobre o espectro eletrônico são um pouco diferentes dependendo do grupo de simetria a que o polímero pertence (caso o polímero possua ou não estado fundamental degenerado em relação à geometria).

Para um polímero de estado fundamental degenerado, o composto protótipo é o trans-poliacetileno (também temos a forma pernigranilina das polianilinas). Para dopagem tipo p e supondo que a distorção da cadeia acomoda uma única carga, temos dois casos a considerar. Se o defeito é tal que inverte a dimerização da cadeia, nota-se o surgimento de um nível eletrônico desocupado

no meio do *gap* e o defeito conformacional é chamado de sóliton. Vemos que o sóliton é um defeito conformacional que possui carga mas não possui spin. Se o defeito não inverte a dimerização, notamos o surgimento de dois níveis no *gap*, um deles semi-ocupado

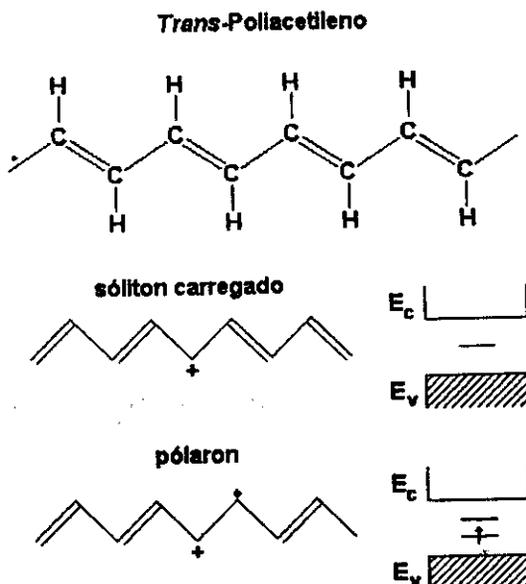


Figura 2. Defeito conformacionais e respectivos níveis eletrônicos associados para o poliacetileno, um polímero de estado fundamental degenerado.

e o defeito conformacional é chamado de pólaron. Ao contrário do sóliton, o pólaron é um defeito que possui carga e spin. Qual dos dois defeitos é o mais estável ainda é uma questão polêmica.

No processo de formação de bandas de defeitos, Fig. 3, espera-se que os pólarons originem uma banda semi-preenchida, o que é característico de um metal. Os sólitons dariam origem a uma banda desocupada, que levaria o polímero a ainda apresentar um *gap*, se não houver sobreposição da banda de defeitos com a de valência. Enquanto bandas de pólarons respondem pelas propriedades da fase altamente dopada, bandas de sólitons são compatíveis com os dados para baixas concentrações. Um modelo alternativo, que propomos ao longo deste trabalho, seria aquele onde a banda de

sólitons, induzida pela desordem na distribuição dos defeitos, se sobrepõe com a banda de valência em uma concentração crítica, gerando assim uma banda semi-preenchida. Isto estaria de acordo com os dados experimentais para toda a faixa de concentrações.

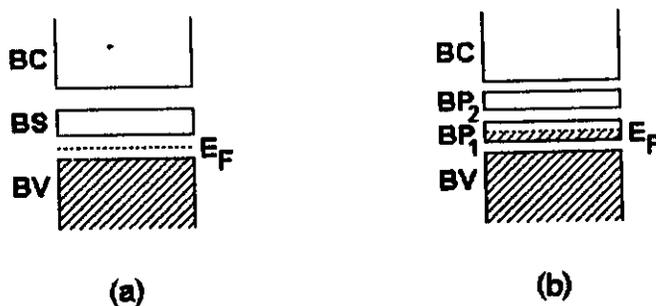


Figura 3. Diagramas representando a ocupação das bandas de poliacetileno altamente dopado para os casos de bandas de (a) sólitons e (b) pólarons.

Na maioria dos polímeros, o estado fundamental não é degenerado. Neste caso, também existem duas possibilidades para a acomodação das cargas em excesso nas cadeias e, novamente, a discussão sobre qual das duas é a mais estável ainda é uma questão polêmica. Para dopagem tipo p, se a distorção da cadeia acomoda uma única carga, como no poliacetileno, temos o surgimento de dois níveis dentro do *gap* do polímero, um dos quais semi-ocupado (pólaron). Se forem duas cargas, também temos dois níveis, ambos desocupados e o defeito é chamado de bipólaron. Na Fig. 4, vemos uma ilustração para o politiofeno. No poliacetileno, o bipólaron é instável frente a formação de dois sólitons.

A questão da formação de bandas de defeitos e a comparação com os dados experimentais do caso degenerado se repete aqui, onde os bipólarons ocupam o lugar dos sólitons, Fig. 5. Igualmente, a nossa proposta é que a desordem na distribuição de bipólarons seja capaz de fechar o *gap* e levar à formação de uma banda

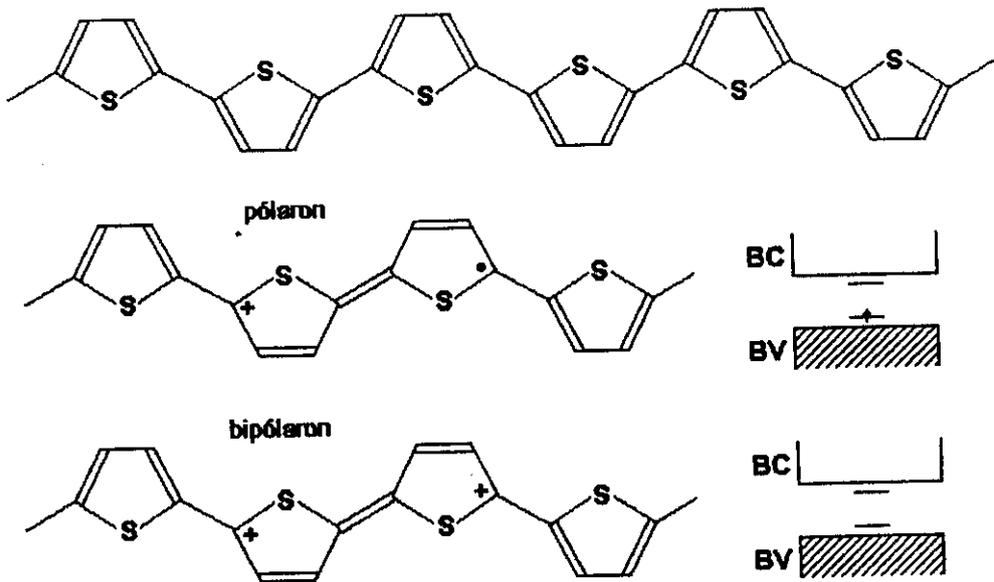


Figura 4. Defeito conformacionais e respectivos níveis eletrônicos associados, para um polímero de estado fundamental não-degenerado, no caso, o politiofeno.

semi-preenchida, proveniente da sobreposição da banda de defeitos de energia mais baixa com a banda de valência (dopagem tipo p).

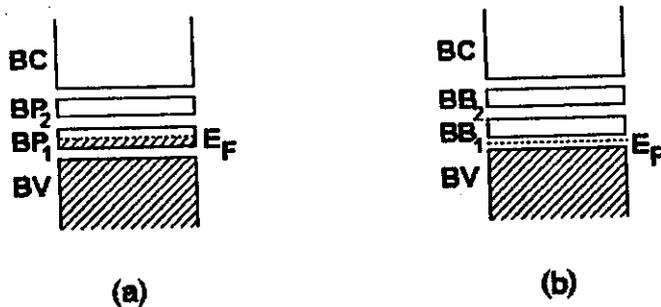


Figura 5. Diagramas representando a ocupação das bandas de um polímero com estado fundamental não-degenerado altamente dopado para os casos de bandas de (a) pólarons e (b) bipólarons.

Existe uma grande massa de dados que levam a crer que esses defeitos conformacionais realmente existem e mudam as propriedades das cadeias. Além disso, a grande anisotropia observada na condutividade indica que este fenômeno está diretamente ligado às cadeias quasi-unidimensionais. Ou seja, pode-se especular sobre se

os polímeros condutores são ou não constituídos de cadeias metálicas.

É de conhecimento comum, no entanto, que sistemas desordenados unidimensionais apresentam todos os estados eletrônicos localizados (com exceção de poucos modelos que serão discutidos abaixo), o que não está de acordo com as exigências para a obtenção de um estado metálico. Daí a importância de revisarmos o que existe na literatura a respeito disto.

Muito esforço tem sido feito, no sentido de se determinar com precisão quais propriedades que devemos esperar de um material desordenado. Uma questão de grande interesse é a extensão dos estados eletrônicos em sistemas desordenados. Como esta tese versa sobre transição isolante-metal, que ocorre em materiais onde a desordem aparentemente é muito grande, este tópico adquire particular importância.

Dentro da área de teoria de estrutura eletrônica, após o sucesso da Teoria de Bandas para sólidos cristalinos, o interesse recaiu sobre materiais desordenados. Da Teoria de Bandas, poderia-se induzir que a periodicidade da rede cristalina é indispensável para muitos dos processos eletrônicos em sólidos. No entanto, resultados mostrando que a resistividade específica não muda muito para vários metais quando passam da fase sólida cristalina para uma fase líquida [3], vieram mudar estas noções.

Observa-se na literatura que determinados resultados deste campo de pesquisa têm sido utilizados de um modo inadequado, especialmente em sistemas unidimensionais. Especialmente resultados numéricos, para sistemas bem específicos, são generalizados sem ressalvas, por vezes induzindo a erros de

interpretação.

Como ponto de partida, podemos tentar definir claramente o que é um estado localizado e o que o diferencia de um estado estendido.

Para mostrar alguns dos problemas que existem para enunciar esta definição, começaremos com o exemplo clássico do movimento de uma partícula em um potencial randômico [4].

Como na teoria clássica não pode haver tunelamento, a partícula somente pode encontrar regiões acessíveis ou inacessíveis. O exemplo bidimensional da Figura 6 pode ser descrito em termos do movimento de uma partícula sobre uma superfície de água de altura  $E$  nos vales criados pelas montanhas de potencial. No menor nível de água, somente existem lagos; a partícula está localizada. Quando o nível de água sobe, formam-se canais que ligam os lagos. A partícula torna-se deslocalizada quando o nível da água sobe mais ainda e os picos das montanhas tornam-se ilhas num oceano. Estas ilhas permanecem como centros espalhadores para o movimento da partícula.

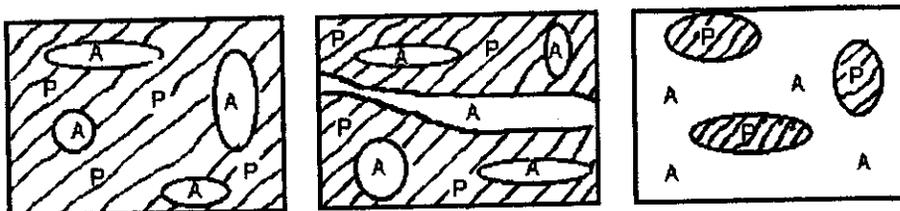


Figura 6. As regiões permitidas estão marcadas com A e as proibidas com P.

Este exemplo mostra que devemos definir novamente o conceito de estado estendido, pois tínhamos como sua definição como sendo um estado em que o elétron estaria espalhado por todo o cristal de

uma maneira periódica. Ou seja, para pontos equivalentes do cristal,  $|\Psi|^2$  possui o mesmo valor. Devemos estender agora esta definição para conter também aqueles estados estendidos sobre toda a amostra, mas para os quais  $|\Psi|^2$  pode flutuar marcadamente ao longo desta.

Este resultado pode ser visto de uma outra maneira. Se começarmos com um estado estendido e periódico num cristal ideal (oceano com ondas periódicas e sem ilhas), teremos que a condutividade é infinita, pois o elétron pode difundir até o infinito sem nenhum espalhamento. Imperfeições da rede cristalina, fônons, impurezas pontuais ou um pequeno grau de desordem restringem o caminho livre médio do elétron (oceano com ilhas). Apesar disto, os estados ainda são estendidos : as funções de onda ainda se estendem ao infinito. Quando o grau de desordem cresce (formação de lagos nos vales) leva ao surgimento dos estados localizados (EL), *i.e.*, estados restritos a regiões finitas. A extensão destes estados pode ser definida adequadamente através de um "comprimento de localização".

Além disso, existe um outro aspecto para distinguir entre estados localizados e estendidos, que é o fato de que uma definição física aceitável deve incluir o tamanho do sólido em consideração. Um estado localizado que possui um comprimento de localização finito, mas de tamanho considerável em relação à amostra, dependendo do experimento, irá parecer um estado estendido durante a realização deste. A razão entre o comprimento de localização e o tamanho da amostra definirá então o caráter do estado em um sólido não-cristalino.

Até hoje, dentro da literatura, o único fato estabelecido é

que em sólidos desordenados (em contraste com os sólidos cristalinos) os estados localizados podem existir.

Dado o impacto que teve na área de estrutura eletrônica, discutiremos aqui um importante modelo, introduzido por Anderson [5], que pode ser utilizado para se obter uma definição quantitativa de localização. Anderson considerou uma rede tridimensional ocupada por átomos, cada um dos quais com um orbital de valência cuja energia é  $E_n$ . Se todos os  $E_n$  forem iguais, irá surgir uma banda de energia com largura  $B$ . Para a discussão dos estados num sistema com desordem, ele mantém as posições dos pontos da rede, mas considera os  $E_n$  distribuídos estatisticamente sobre um espectro de largura  $W$ , como na Figura 7.

O Hamiltoniano pode ser escrito como:

$$H = \sum_n E_n |n\rangle\langle n| + \sum_{nm} V_{nm} \{ |n\rangle\langle m| + |m\rangle\langle n| \}$$

onde  $V_{nm} = V_{mn}$  e as funções da base podem ser as funções de Wannier. Para simplificar, no segundo termo somente transições entre primeiros vizinhos são admitidas e para elas é feita a

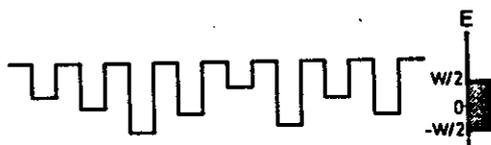


Figura 7. O modelo de Anderson: poços de potencial quadrado de diferentes profundidades nos sítios de uma rede tridimensional.

aproximação  $V_{mn} = V = \text{cte}$ . Começando de um estado inicial no qual um elétron está localizado num certo ponto da rede, podemos perguntar qual a probabilidade de encontrar este elétron neste mesmo lugar depois de um intervalo de tempo muito longo. Desde que

o segundo termo do hamiltoniano permite transições, a difusão de elétrons será possível. Se, para uma determinada energia, a posição inicial pertence a um estado localizado, a difusão é restrita a uma região finita. A probabilidade de retorno do elétron é então diferente de zero para o tempo tendendo ao infinito. Se, no entanto, o elétron pode difundir até o infinito, a probabilidade de retorno é zero. Anderson foi capaz de mostrar que a magnitude da razão  $W/B$  pode decidir entre estas duas alternativas. Em particular, para o estado  $E = 0$  (valor médio da distribuição  $E_n$  no caso desordenado, e da banda no caso ordenado) a probabilidade de retorno é zero se  $W/B$  cai abaixo de um valor da ordem de 5. O estado é então deslocalizado (estendido). Para valores maiores de  $W/B$ , i.e., quando a dispersão dos valores  $E_n$  excede significativamente a largura de banda  $B$ , o estado  $E = 0$  é localizado.

Este conjunto de resultados é conhecido como Teorema de Anderson. Trata-se de um trabalho numérico, aplicado a um sistema específico, e não implica em que todos os estados eletrônicos em um sistema desordenado sejam localizados - como várias vezes costuma-se depreender da literatura, especialmente quando se trata de trabalhos em sistemas unidimensionais.

Em sistemas unidimensionais existe uma gama muito grande de trabalhos referentes ao tema da localização [6] e nos restringiremos a comentar aqueles que nos parecem mais ligados à existência ou não dos estados estendidos em sistemas desordenados.

O Teorema de Borland [7] é enunciado como segue: "para um sistema unidimensional desordenado, as funções de onda possuem amplitude não-nula somente dentro de uma região de extensão

finita; fora desta região, a amplitude decai de uma forma exponencial". O Teorema se baseia em trabalhos numéricos em cadeias desordenadas unidimensionais onde funções  $\delta$  possuem intensidades e espaçamentos randômicos. Borland postulava que potenciais atômicos poderiam ser representados por funções  $\delta$  e que, portanto, seus resultados seriam gerais. No entanto, demonstrou-se que tal representação não é possível [8], o que limita a aplicação do Teorema a sistemas unidimensionais com funções  $\delta$ . Aliás, para certos tipos de potenciais, diferentes da função  $\delta$ , idênticos mas distribuídos randomicamente, é possível mostrar que para determinados valores de energia, os estados não são localizados [9].

Este teorema aplica-se a sistemas onde a desordem existente é do tipo randômica. Ultimamente, temos visto na literatura trabalhos sobre sistemas unidimensionais desordenados possuindo uma espécie de correlação, digamos, estrutural, que apresentam bandas de estados estendidos no seu espectro.

O *Random Dimer Model* (RDM) aplica-se dentro do contexto de um modelo *tight-binding*, quando defeitos que ocupam mais de um sítio e possuem um plano de simetria - que podem ser renormalizados a um dímero - estão distribuídos aleatoriamente [10]. Pode-se mostrar que existem faixas de energias no espectro, para as quais  $N^{1/2}$  estados eletrônicos são deslocalizados, onde  $N$  é o número total de estados. Uma extensão deste modelo, o *Random Trimer Model* [11] mostra que o número de estados deslocalizados pode ser ainda maior, no caso do defeito poder ser renormalizado a um trímero simétrico.

O modelo *Copper-Mean Chain* [12], dentro de uma metodologia de

trabalho similar ao RDM, mostra que existem várias mini-bandas de estados estendidos em um sistema desordenado, desde que a cadeia seja composta de pequenos agregados idênticos distribuídos randomicamente. Ainda na mesma metodologia de trabalho destes dois modelos, é possível mostrar que para uma cadeia descrita pelo mesmo hamiltoniano *tight-binding* do modelo de Anderson, onde  $E_n = \epsilon$  e  $V_{nm}$  assume randomicamente os valores  $t$  ou  $-t$ , todos os estados são estendidos, apesar de não serem estados de Bloch [13].

Assim, encerrando esta pequena revisão sobre Teoria de Localização, podemos observar que a questão de se um sistema desordenado leva ou não a estados eletrônicos localizados, sobre todo o espectro ou em regiões específicas deste, tem uma dependência forte do sistema que se está estudando. Aliás, como já foi demonstrado para um sistema real (as polianilinas), é possível uma cadeia quasi-unidimensional desordenada apresentar estados estendidos ao redor da energia de Fermi, permitindo a existência de um metal unidimensional [14]. Este resultado foi reforçado pelo cálculo do coeficiente de transmissão para distribuições de barreiras de potencial, simulando polianilina, onde somente a desordem mostra resultados compatíveis com o regime metálico [15].

Temos como principal objetivo neste trabalho mostrar que a desordem pode ser a responsável pelo surgimento do regime metálico em polímeros altamente dopados. Nos capítulos seguintes mostramos os nossos resultados para o poliacetileno [16-18], politiofeno [19,20] e polianilinas substituídas [21]. Numa aplicação para as polianilinas, generalizamos o RDM, mostrando que a origem dos estados estendidos não está na condição de simetria dos defeitos, imposta originalmente.

## NOTA

<1> Hoje existe uma vasta literatura de revisão sobre polímeros condutores. Além dos *Proceedings* da Conferência Internacional sobre Metais Sintéticos (bianual), publicados na revista *Synthetic Metals* e que cobrem toda a evolução do campo na última década, podemos citar vários artigos, teses e livros de revisão:

Polímeros condutores em geral:

- *Conducting Polymers*, W. Hayes, *Contemp. Phys.* **26**, 421 (1985);
- *Electronic Properties of Conjugated Polymers and Related Compounds*, H. Kuzmany, M. Mehring e S. Roth (eds.), Springer Series in Solid-State Sciences, vol. 63, Springer Verlag, Berlim, 1985. Este livro traz os anais da Conferência de Kirchberg, específica sobre polímeros condutores. Outros volumes da mesma série trazem os anais das conferências dos anos seguintes, sempre com os mesmos editores.
- *Handbook of Conducting Polymers*, T.A. Skotheim (ed.), Dekker, New York, 1986;
- "Polímeros Condutores: Técnicas de Cálculo da Estrutura Eletrônica", M.C. dos Santos, Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, 1986.
- *Optical Properties of Conducting Polymers*, A.O. Patil, A.J. Heeger e F. Wudl, *Chem. Rev.* **88**, 183 (1988);
- *Solitons and Polarons in Conducting Polymers*, YU Lu, World Scientific, Singapore, 1988. Este livro, além de fazer uma revisão sobre a teoria, republica os artigos fundamentais da área, que existiam até a data de sua edição;
- *Conjugated Polymers*, J.L. Brédas e R. Silbey (eds.), Kluwer, Dordrecht, 1991.
- "Estrutura Eletrônica de Polímeros Conjugados: A Influência da Desordem", D.A. dos Santos, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1992.

Especificamente sobre poliacetileno:

- *Physical Properties of Polyacetylene*, A. Streitwolf, *Phys. Stat. Sol.* **127**, 11 (1985);
- *Solitons in Polyacetylene*, S. Roth e H. Bleier, *Adv. Phys.* **36**, 385 (1987);

- *Solitons in Conducting Polymers*, A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer e W.P. Su, *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781 (1988);
- *Recent Advances in Highly Conductive Polyacetylene*, J. Tsukamoto, *Adv. Phys.* **41**, 509 (1992).

#### REFERÊNCIAS

- [1] Para o PA: J. Tsukamoto, *Adv. Phys.* **41**, 509 (1992); PT:M. Satoh, K. Imanishi, Y. Yasuda, R. Tsushima, H. Yamasaki e S. Aoki, *Synth. Met.* **30**, 33 (1989).
- [2] Uma boa discussão sobre a origem de defeitos conformacionais em polímeros orgânicos conjugados é o artigo de J.L. Brédas e G.B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309 (1985).
- [3] G. Bush e Y. Tièche, *Phys. Kondens. Mat.* **1**, 78 (1963).
- [4] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*, Springer Verlag, Berlim, 1978, pgs. 435-451.
- [5] P.W. Anderson, *Phys. Rev.* **109**, 1492 (1958).
- [6] Uma boa revisão sobre teorias de elétrons em uma dimensão é o trabalho de P. Erdős e R.C. Herndon, *Adv. Phys.* **31**, 65 (1982).
- [7] R.E. Borland, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **274**, 529 (1963).
- [8] P. Erdős e R.C. Herndon, *Helv. Phys. Acta* **50**, 513 (1977).
- [9] B.Y. Tong, *Phys. Rev. A* **1**, 52 (1970)
- [10] H.L. Wu, W. Goff e P. Phillips, *Phys. Rev. B* **45**, 1623 (1992).
- [11] D. Giri, P.K. Datta e K. Kundu, *preprint*.
- [12] S. Sil, S.N. Karmakar, R.K. Moitra e A. Chakrabarti, *Phys. Rev. B* **48**, 4192 (1993).
- [13] S. Sil, S.N. Karmakar e R.K. Moitra, *Phys. Lett. A* **183**, 344 (1993).
- [14] D.S. Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks, C.P. de Melo e M.J. Caldas, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 786 (1989).
- [15] P.A. Schulz, D.S. Galvão e M.J. Caldas, *Phys. Rev. B* **44**, 6073 (1991).
- [16] F.C. Lavarda, D.A. dos Santos, D.S. Galvão e B. Laks, *Chem. Phys.* **155**, 1 (1991).
- [17] F.C. Lavarda, D.S. Galvão e B. Laks, *Synth. Met.* **51**, 169 (1992).
- [18] F.C. Lavarda, D.S. Galvão e B. Laks, *Phys. Rev. B* **45**, 3107

(1992).

- [19] F.C. Lavarda, M.C. dos Santos, D.S. Galvão e B. Laks, Synth. Met. **55-57**, 4499 (1993).
- [20] F.C. Lavarda, M.C. dos Santos, D.S. Galvão e B. Laks, Phys. Rev. B **49**, 979 (1994).
- [21] F.C. Lavarda, M.C. dos Santos, D.S. Galvão e B. Laks, Phys. Rev. Lett. **73**, 1267 (1994).

## CAPÍTULO II

---

### POLIACETILENO

#### 1. Introdução

Nesta seção procuraremos revisar os resultados experimentais e teóricos relativos à transição isolante-metal no poliacetileno, que sem dúvida, representam um quebra-cabeça dos mais intrigantes na área da Física da Matéria Condensada.

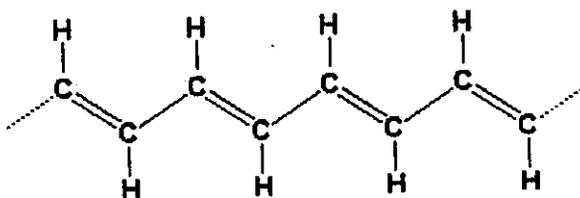


Figura 1. Uma cadeia de trans-poliacetileno.

Como já vimos no Capítulo de Introdução, o poliacetileno (PA) é um plástico isolante que passa a ter valores de condutividade elétrica similares aos de um bom metal (e.g., cobre) quando substâncias doadoras ou aceitadoras de elétrons em altas concentrações são adicionadas à sua malha polimérica. No entanto,

a caracterização do PA altamente dopado (PA-ad) não apresenta todas as propriedades típicas de um metal convencional.

Uma das principais evidências experimentais de uma transição isolante-metal é a medida da susceptibilidade de Pauli ( $\chi_p$ ) em função do nível de dopagem ( $y$ ) [1]. Para o PA,  $\chi_p$  possui um valor praticamente nulo até uma concentração crítica  $y_c \approx 6\%$ . Isto sugere que: ou não existem estados eletrônicos ao redor da energia de Fermi (EF) ou estes, se existem, são localizados. A partir da concentração crítica,  $\chi_p$  aumenta abruptamente, indicando o surgimento de estados eletrônicos estendidos ao redor da energia de Fermi no material, como num metal <1>. Enquanto isso, a condutividade elétrica ( $\sigma$ ) não mostra nenhum comportamento diferente para esta concentração.  $\sigma$  sofre um aumento abrupto para  $y \approx 2\%$  e, a partir daí, aumenta de uma maneira aproximadamente constante, passando a saturar somente depois de  $y \approx 10\%$ . Este comportamento de  $\sigma$  é praticamente independente do tipo de dopante utilizado [1].

A absorção óptica para o material não-dopado começa em 1,4 eV e tem seu máximo em 1,8-1,9 eV. Com a introdução de dopantes no polímero, começa a crescer uma absorção na região original do *gap* óptico, com um pico aproximadamente no meio deste, que aumenta de intensidade com a concentração, até que o espectro torna-se aquele típico de um metal, para concentrações próximas de  $y_c$  [2].

Enquanto que condutividade elétrica, absorção óptica, susceptibilidade de Pauli e ainda a termoeletricidade são similares às de um metal tradicional, em amostras de PA-ad, a existência de modos vibracionais localizados [3] - que estão relacionados a distribuições não homogêneas de carga - e a diminuição de  $\sigma$  à

medida que a temperatura diminui, são dados que indicam que o PA-ad não é um metal normal.

Supõe-se que há transferência de carga entre as cadeias e os dopantes. Acredita-se que as principais modificações, responsáveis pelas características metálicas, ocorram a nível de cadeias, onde defeitos conformacionais carregados, gerados pela transferência de carga, seriam as alterações fundamentais. Para o PA, por razões de simetria, o bipólaron é instável em relação a dois sólitons [4]. Resta, então, a discussão de qual o defeito conformacional é o mais estável no poliacetileno: sóliton ou pólaron.

Para  $y < y_c$  existe um consenso de que as cargas em excesso são armazenadas em sólitons, dada a verificação experimental da ausência de spin nos defeitos criados. Como para defeitos fracamente interagentes a carga permanece praticamente localizada nos defeitos conformacionais, estes devem ter spin total nulo.

A discussão é acirrada para  $y \geq y_c$ , principalmente em razão das medidas de  $\chi_p$  e das previsões teóricas, que discutiremos a seguir. Já sabemos que  $\chi_p$  exhibe um comportamento do tipo transição isolante-metal para a concentração  $y_c$ . Num metal  $\chi_p$  é diretamente proporcional à densidade de estados ao redor da energia de Fermi. Assim, um modelo teórico adequado deveria mostrar uma transição para a DEEF de nula para não-nula para  $y \geq y_c$ .

Em se tratando de modelos teóricos para o poliacetileno altamente dopado, o mais simples que podemos imaginar é um arranjo periódico de defeitos conformacionais, onde as bandas de defeitos interagentes não se sobrepõem às bandas remanescentes das antigas bandas de valência e condução. Com estas hipóteses, pode-se observar as estruturas de bandas resultantes para as redes

solitônica e polarônica no caso de dopagem tipo p na Fig. 2. Vemos que a rede solitônica apresenta a energia de Fermi localizada entre a banda de valência e a banda de defeitos. Conseqüentemente, a densidade de estados ao redor da EF é nula. O inverso ocorre para a rede polarônica, pois a EF se localiza no meio de uma banda de defeitos e, então, apresenta uma densidade de estados ao redor da energia de Fermi (DEEF) não-nula. A rede solitônica estaria de acordo com os dados experimentais à baixa dopagem, e a rede polarônica, para alta dopagem. Para haver consistência entre os dois modelos, seria necessário propor um mecanismo (*driving force*) de transformação de uma rede na outra a partir de  $y_c$ , o que até hoje não foi conseguido.

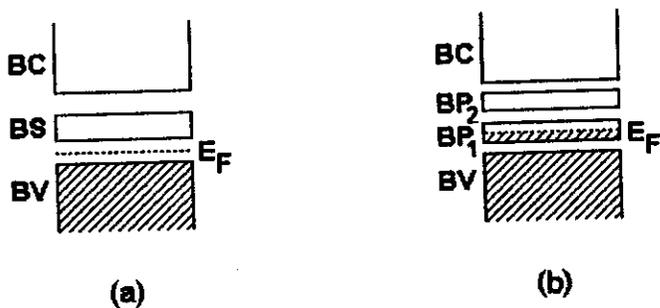


Figura 2. Modelos de bandas de defeitos para o poliacetileno: (a) rede solitônica e (b) rede polarônica.

Para tentar resolver esta situação conflitante, existe basicamente duas soluções simples: uma distribuição desordenada de sólitons leva a uma sobreposição da banda de defeitos com a banda de valência ou existe uma transição de rede solitônica para polarônica para  $y_c$ . Ambas soluções apresentariam então uma evolução da densidade de estados (DE) na direção de um regime metálico.

Como até então já haviam fortes evidências de que os sólitons

eram os defeitos existentes para  $y < y_c$ , Mele e Rice [5] propuseram um modelo de distribuição desordenada de sólitons ao longo das cadeias, supondo que estes permanecessem ligados aos contra-íons dopantes. Incorporando efeitos tridimensionais e o potencial eletrostático gerado pelos íons ao Hamiltoniano eletrônico, os autores mostraram que o PA sofre uma transição na densidade de estados de nula para não-nula, para uma concentração próxima à verificada experimentalmente para a transição isolante-metal. No entanto, os estados eletrônicos ao redor da energia de Fermi se mostraram localizados, o que não se coaduna com uma  $\chi_p$  não-nula.

Também considerando distribuições desordenadas de sólitons, em um trabalho que emprega um hamiltoniano similar ao de Mele e Rice, embora sem os efeitos tridimensionais e os do potencial eletrostático dos íons, ou seja, Su-Schrieffer-Heeger (SSH) puro, Su também chegou às mesmas conclusões [6].

O insucesso destes primeiros modelos desordenados, abriu o caminho para que Kivelson e Heeger propusessem o modelo da transição da rede solitônica para uma rede polarônica [7], o que explicaria o surgimento abrupto de uma densidade de estados finita ao redor da energia de Fermi. O mecanismo de transformação seria devido à diminuição da energia de criação do pólaron com o aumento da dopagem, enquanto a energia de criação do sóliton permanece constante.

O problema deste modelo, é que a rede polarônica é praticamente uma cadeia sem dimerização para  $y \gg y_c$ , o que contradiz os dados experimentais. Observa-se que as intensidades de linha dos três modos vibracionais localizados ativos no

infra-vermelho, atribuídos a sólitons para baixos níveis de dopagem [8,9], crescem linearmente de intensidade e não variam a freqüência durante a transição isolante-metal [10]. Como os modos são atribuídos a sólitons para  $y < y_c$  e estes também são os defeitos mais estáveis antes da transição, sendo que os cálculos mostram que o pólaron teria uma absorção para estes modos bem menor que o sóliton [11,12], seria de se esperar que sólitons fossem os defeitos mais estáveis após a transição. Este fato enfraquece bastante o modelo de transição rede solitônica-rede polarônica. Além disso, experimentos de *electron energy loss spectroscopy* (EELS) em PA-ad mostram que a região do *gap* no outrora material puro se encontra uniformemente preenchida com estados eletrônicos [13], o que não é coerente com os cálculos realizados para bandas de pólarons. De acordo com estes cálculos, deveríamos observar duas bandas isoladas dentro do *gap* [14].

A partir de dados experimentais que foram reproduzidos por cálculos de empacotamento, que supunham um arranjo periódico dos íons dopantes em relação às cadeias de poliacetileno [15] e, havendo fortes evidências de que o sóliton é o defeito mais estável para o PA dopado, retomou-se a idéia da rede solitônica. Primeiramente através de um cálculo de qualidade *ab initio* e, depois, dentro de uma aproximação *tight-binding* incorporando explicitamente as interações da cadeia com as cargas adjacentes (íons dopantes e sólitons de outras cadeias) e até mesmo incluindo interações elétron-elétron explicitamente.

A rede solitônica calculada com o *Valence Effective Hamiltonian* (VEH), de qualidade *ab initio*, não mostra uma transição isolante-metal, de modo que os autores sugerem que

deveria existir uma transição para uma rede polarônica em  $y_c$ , apesar das evidências em contrário [14].

Já o trabalho de Conwell *et alli* [16], empregando um hamiltoniano do tipo SSH mais as interações eletrostáticas da cadeia com o seu meio ambiente, mostra uma transição isolante-metal, com resultados coerentes com os dados experimentais. No entanto, Stafström [17], usando o mesmo tipo de hamiltoniano, mostrou que, relaxando a geometria da cadeia, o PA-ad ainda apresenta uma densidade de estados de um semicondutor. Este comportamento ainda é observado mesmo após a inclusão de repulsão coulombiana intra-sítio no modelo.

Vimos acima que todo os modelos teóricos elaborados para o poliacetileno não exibem satisfatoriamente uma transição para a DEEF de nula para não-nula em  $y = y_c$ .

Dentro do nosso trabalho, a principal questão que nos interessou foi a possibilidade da desordem na distribuição dos defeitos conformacionais ser a responsável pela transição isolante-metal. Supondo licitamente que os defeitos permanecem ligados aos contra-íons dopantes, a determinação da distribuição dos dopantes dentro da malha polimérica é fundamental para o cálculo das propriedades eletrônicas do sistema. No entanto, é fato aceito que atualmente os dados experimentais disponíveis não permitem uma determinação completa da estrutura [15].

De um modo geral, a dopagem não é uniforme, uma vez que existem regiões com diferentes concentrações de dopantes até mesmo dentro de uma fibra [18]. Não é possível determinar a estrutura das fases de menor concentração - alguns autores sustentam que estas fases seriam altamente desordenadas - e as fases mais

ricamente dopadas seriam aquelas que mostrariam evidências a favor do ordenamento dos dopantes [18]. O trabalho de Baughman *et alii* [15] fornece uma boa síntese dos resultados mais recentes sobre as amostras dopadas com metais alcalinos, que são aquelas que mostram mais indícios para um arranjo ordenado tanto da malha polimérica como dos dopantes e que serviram de base para a elaboração de modelos teóricos ordenados, que já discutimos. Para estas amostras, os dopantes estariam dispostos em canais, rodeados de cadeias de poliacetileno. Para metais alcalinos leves não existem evidências experimentais que indiquem um ordenamento dos íons dentro das colunas [19] e em geral não existe um consenso sobre a disposição dos íons dopantes dentro destes canais. Além disto, existem dados que indicam arranjos desordenados de dopantes para dopagem com Li e Na [20,21]. Para amostras dopadas com iodo, os mesmos dados podem ser analisados como evidências a favor de um ordenamento periódico dos íons dopantes [22] bem como a favor de uma distribuição aleatória dos mesmos [23].

Como podemos ver, a situação ainda é bastante complexa e, certamente, o cálculo das propriedades eletrônicas em função de diversas configurações de distribuições de defeitos conformacionais, pode fornecer indicações sobre a própria estrutura do poliacetileno dopado.

Neste capítulo realizamos cálculos de teoria de orbitais moleculares em cadeias de trans-PA, com o intuito de investigar a evolução da densidade de estados em função da concentração de dopantes. O principal objetivo é avaliar o papel da desordem na distribuição dos defeitos conformacionais sobre a estrutura eletrônica do trans-PA altamente dopado e se esta pode explicar os

dados experimentais observados. Na seção 2 apresentamos o Hamiltoniano e a metodologia adotados; na seção 3 mostramos os resultados obtidos e na seção 4 discutimos as implicações destes. Finalmente, na seção 5, resumimos nossas conclusões.

## 2. Hamiltoniano e Metodologia

Uma vez que as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas para sistemas planares conjugados são dominados pelos elétrons  $\pi$ , nós tratamos o trans-PA como um sistema com um orbital  $\pi$  por sítio e representamos o Hamiltoniano eletrônico para os orbitais  $2p_z$  dos átomos de carbono através de um modelo de ligações fortes com interações somente de primeiros vizinhos:

$$H = \sum_i \{ \alpha_i |i\rangle\langle i| + \beta_{i,i+1} |i\rangle\langle i+1| \} .$$

Os elementos de matriz são tomados da Teoria de Hückel Estendida (TEH) [24] com a parametrização de Clementi [25]:

$$\alpha_i = - I_i ,$$

$$\beta_{i,j} = -(K/2) [I_i + I_j] S_{i,j} ,$$

onde  $I_i$  é a energia de ionização do  $i$ -ésimo orbital  $2p_z$ ,  $K$  é uma constante usualmente suposta igual a 1,75 [24] e  $S_{i,j}$  é a integral de sobreposição entre os orbitais  $i$  e  $j$  centrados em átomos vizinhos, calculada usando orbitais do tipo Slater [24]. Para dois orbitais  $2p_z$  de carbono, o resultado do cálculo de  $S_{i,j}$  pode ser escrito como um polinômio em função da distância entre os centros

dos átomos,  $R$  [26]:

$$p = (\mu/a_H) R \quad ,$$

$$S = \exp(-p) \cdot (1 + p + 0,4p^2 + p^3/15) \quad ,$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de Slater e  $a_H$  é o raio de Bohr [25].

A escolha da TEH para trabalharmos se deu pelo fato de que esta é uma das teorias mais simples de Química Quântica que possui uma dependência da distância interatômica para o cálculo dos elementos não-diagonais do Hamiltoniano. Isto é essencial para o tratamento do poliacetileno dopado, pois a carga é confinada em defeitos conformacionais onde os comprimentos de ligação sofrem distorções. Portanto, na TEH é preciso um bom conhecimento da geometria do sistema a ser estudado, uma vez que todos os dados necessários são as distâncias interatômicas. Estas foram obtidas com o *Austin Method One* [27] através de cálculos de otimização de geometria de duas cadeias neutras de TPA: uma com 22 e a outra com 21 carbonos e portanto com um defeito conformacional tipo sóliton no centro da cadeia.

O AM1 é um método semi-empírico que possui na otimização de geometria um de seus pontos fortes. Ele foi desenvolvido para eliminar a tendência de superestimar os comprimentos de ligação apresentado pelo método *Modified Neglect of Differential Overlap* [28] do qual foi derivado e que foi utilizado com sucesso para a otimização de geometria de polímeros condutores [14,29].

Na Fig. 3 mostramos os comprimentos de ligação centrais obtidos para uma cadeia dimerizada de 22 carbonos, um defeito

conformacional tipo s3lton no centro da cadeia de 21 carbonos e uma terminação de cadeia para o TPA, idêntica para ambos os oligômeros. A alternância dos comprimentos de ligação para a cadeia dimerizada é 0,097 Å. Os resultados para o s3lton sugerem uma meia-largura de 3 comprimentos de ligação para a extensão do defeito, ou seja, os comprimentos de ligação voltam a ser aqueles de uma cadeia dimerizada após 3 comprimentos de ligação a partir do centro do defeito.

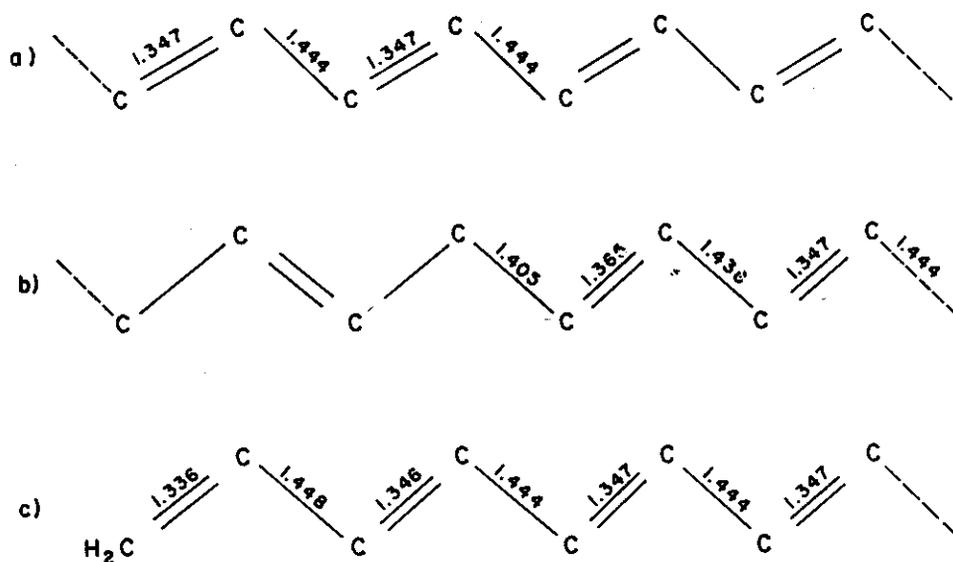
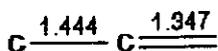


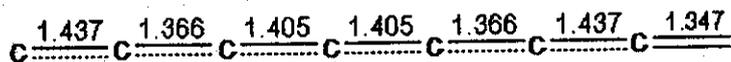
Figura 3. Comprimentos de ligação (em angstroms) para (a) um segmento de cadeia dimerizada, (b) um segmento de cadeia contendo um defeito conformacional tipo s3lton e (c) uma terminação de cadeia.

Aproveitando o fato de que os defeitos conformacionais das cadeias de TPA são confinados em regiões limitadas e bem definidas (aquilo que chamamos de defeito conformacional tipo s3lton) temos agora a possibilidade de simular o Hamiltoniano de uma cadeia de trans-PA para um valor variável de número de defeitos. Isso é feito porque podemos convenientemente isolar um pedaço de uma

cadeia dimerizada e outro pedaço de uma cadeia que contenha um defeito e podemos conectá-los de tal forma a reproduzir uma distribuição qualquer de defeitos. Podemos definir então duas células básicas: uma que representa uma porção dimerizada da cadeia - célula N - e outra que representa uma porção com um defeito conformacional na cadeia - célula D - (veja a Fig. 4). Para a primeira tomamos dois átomos de carbono, com os respectivos comprimentos de ligação para uma porção de cadeia neutra dimerizada. Para a segunda tomamos 7 átomos de carbono, com os comprimentos de ligação de uma porção de cadeia que contenha um sólito neutro. Ainda pode-se simular corretamente a terminação das cadeias usando aqueles comprimentos de ligação mostrados na Fig. 3 e tomando o cuidado de que as cadeias de TPA iniciem e terminem por ligações duplas. Assim, a cadeia de TPA mais simples para simular é uma cadeia sem defeitos onde repetimos a célula N de 2 carbonos um número adequado de vezes. Uma cadeia com uma distribuição desejada de defeitos pode ser obtida pela intercalação de células N e células D.



(a)



(b)

Figura 4. Células representativas de (a) uma porção neutra e (b) uma porção carregada da nossa simulação de trans-poliacetileno.

Nosso objetivo, no entanto, não é estudar cadeias de TPA com

defeitos neutros (mesmo porque topologicamente somente é permitido 1 por cadeia) e sim cadeias de uma amostra dopada, onde acredita-se que a cada carga transferida das moléculas dopantes para as cadeias, é criado um defeito conformacional tipo sóliton carregado. O que fazemos então, é supor que cada defeito contenha uma carga, pois sabe-se que os defeitos conformacionais tipo sóliton carregado são, em termos da geometria da cadeia, quase idênticos a um sóliton neutro [29].

Cabe aqui uma explicação sobre a razão de usarmos um sóliton neutro para representar um defeito, uma vez que desejamos simular cadeias de TPA carregadas, onde os sólitons estão carregados. Primeiramente, os comprimentos de ligação otimizados para um sóliton positivo são diferentes dos de um sóliton neutro e ambos são diferentes dos de um sóliton negativo. Mas estas diferenças não são significativas dentro do nível de aproximação adotado neste trabalho. Mais importante é o fato de que a Teoria Hückel Estendida não faz distinção entre sistemas carregados ou não, pois não inclui repulsão e correlação eletrônica e as diversas parametrizações são obtidas a partir de conjuntos de moléculas neutras. A simulação de cadeias carregadas se dá somente na contagem dos estados eletrônicos ocupados, pois sabe-se que a cada defeito na cadeia associa-se um elétron ou buraco a mais no sistema. E como o Hamiltoniano possui simetria elétron-buraco, as conclusões serão válidas tanto para simulações de dopagem  $n$  como  $p$ .

Supondo então, que a cada carga transferida para uma cadeia de TPA teremos uma célula  $D$ , podemos simular uma cadeia com a quantidade desejável de cargas e, ainda, distribuir estas células

na ordem que quisermos pela cadeia por meio da intercalação do número conveniente de células N entre duas células D. Neste trabalho supomos uma relação de 1:1 entre o número de defeitos e o número de moléculas dopantes presentes no sistema e podemos definir uma concentração de dopantes  $y$  que é igual ao número de defeitos dividido pelo número de carbonos presentes numa cadeia, multiplicado por 100.

→ Uma vez que construímos uma determinada cadeia de trans-PA usando as células N e D, podemos calcular todos os elementos do Hamiltoniano e investigar as propriedades eletrônicas do sistema. Com o objetivo de observar a existência de uma transição isolante-metal, interessa-nos os valores da largura do *gap* e da densidade de estados na energia de Fermi, bem como a extensão dos estados eletrônicos vizinhos à energia de Fermi para diversos valores de  $y$ .

→ A diferença em energia entre o primeiro estado eletrônico desocupado e a o último ocupado ( $E_g$ ) e a DEEF são obtidos rapidamente através do uso da técnica da Contagem dos Fatores Negativos [30], que nos dá a densidade de estados do sistema evitando a diagonalização do Hamiltoniano (Apêndice). ↩

Ao se tratar com cadeias muito grandes, com o objetivo de garantir uma melhor estatística, a extensão dos estados eletrônicos ao redor da energia de Fermi é verificada diretamente através do cálculo recorrente da função de onda para o autovetor de interesse por meio do Método de Iteração Inversa [31]. Já para cadeias menores ( $\approx 100$  átomos), diagonalizamos o Hamiltoniano, obtendo assim o conjunto completo de autovetores do sistema pelo mesmo custo computacional.

Como teste, aplicamos a metodologia descrita acima ao cálculo da DE de cadeias neutras de trans-PA com o número de carbonos variando de  $\approx 100$  até 3000. Sem nenhum tipo de ajuste, obtivemos uma  $E_g$  de 1,64 eV, Fig. 5.a, que está em muito bom acordo com medidas de absorção óptica, onde a absorção se inicia em 1,4 eV e atinge um máximo em 1,8-1,9 eV [32]. Para um único defeito na cadeia (Fig. 5.b), ou então uma concentração baixa destes (Fig 5.c), a DE exibe um pico no meio do *gap*, como observado experimentalmente [2].

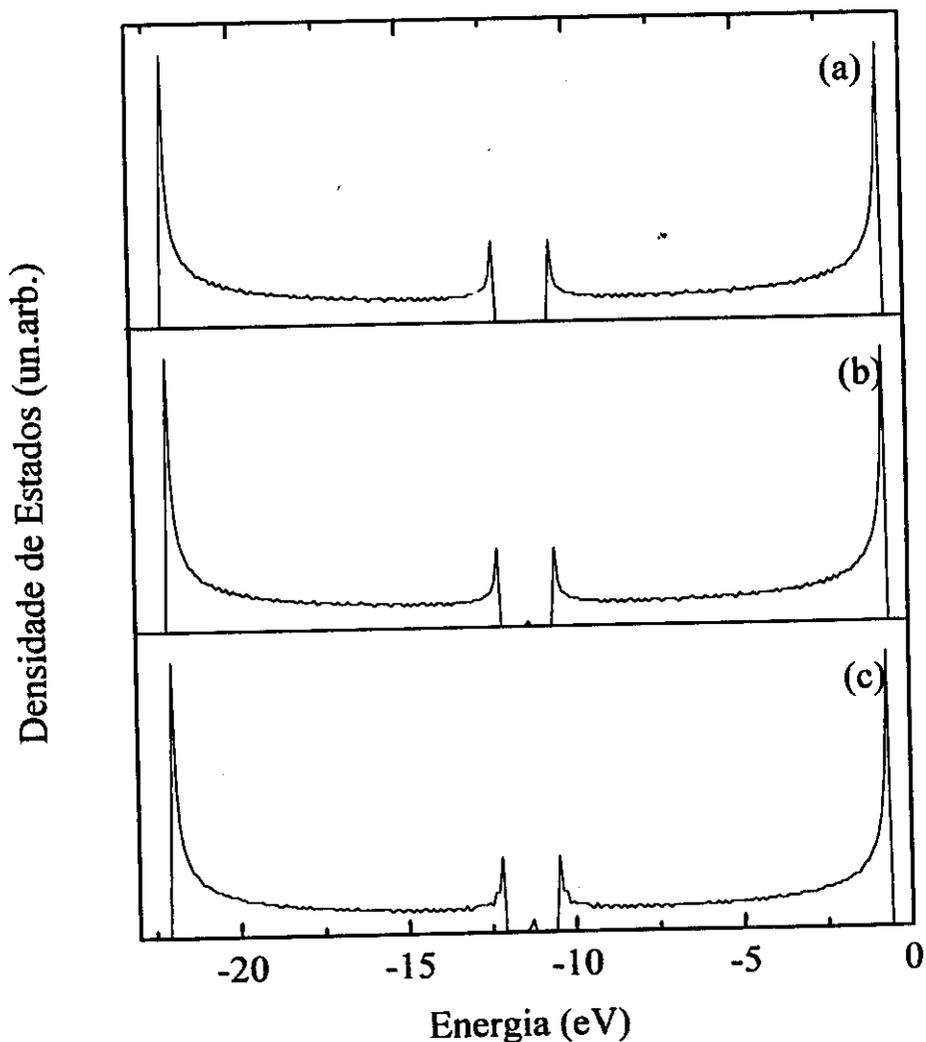


Figura 5. Densidade de Estados para cadeias com  $\approx 3000$  átomos de carbono para concentrações de defeitos de (a) 0,0 %, (b) 0,07 % (um único defeito) e (c) 0,33 % (distribuição esparsa).

### 3. Resultados

Para se observar uma transição isolante-metal para o PA dopado é necessário que a partir de uma determinada concentração crítica a densidade de estados eletrônicos não apresente um *gap* na energia de Fermi bem como os estados eletrônicos estejam estendidos sobre toda a cadeia. É o estudo de quais distribuições de defeitos que obedecem estes dois critérios que abordaremos a seguir.

O primeiro critério a ser verificado é a existência de uma DEEF finita. Faremos um estudo para distribuições ordenadas e desordenadas de defeitos para cadeias com 1000 átomos. Este tamanho já é o suficiente para gerar as várias configurações locais diferentes que surgem com a desordem, além do que é muito superior ao tamanho sugerido experimentalmente. O cálculo de EF se dá como explicado na seção anterior e para comentar os resultados suporemos doravante que a dopagem é tipo p. Para o estudo das funções de onda conjuntamente com a DEEF utilizaremos cadeias com  $\approx 100$  átomos que, como veremos, apresenta interessantes efeitos de tamanho, que não se percebem para cadeias maiores.

#### 3.1. Análise do Gap

##### 3.1.1. O Caso Ordenado

O resultado para distribuições ordenadas de defeitos pode ser visto nas Figuras 6 e 7 onde mostramos a evolução de  $E_g$  e da DE na região do *gap* do trans-PA neutro em função da concentração de defeitos. Variamos  $y$  de 4,0 %, portanto um valor abaixo da  $y_c$  observada experimentalmente que é  $\approx 6$  %, até 14,1 %, que é a

máxima concentração possível neste trabalho onde os células com defeito se dispõem uma ao lado da outra, sem células neutras intercaladas. Observa-se que  $E_g$  nunca é inferior a 0,4 eV, que pode ser considerado como um *gap* uma vez que a separação média em energia para estados da banda de valência para uma cadeia neutra de 1000 átomos é 31 meV ( $kT = 25$  meV para 300 K). Para o caso 14,1 % todos os átomos centrais dos sólitons encontram-se a 6 carbonos entre si, sendo este o menor número de carbonos permitido neste trabalho.

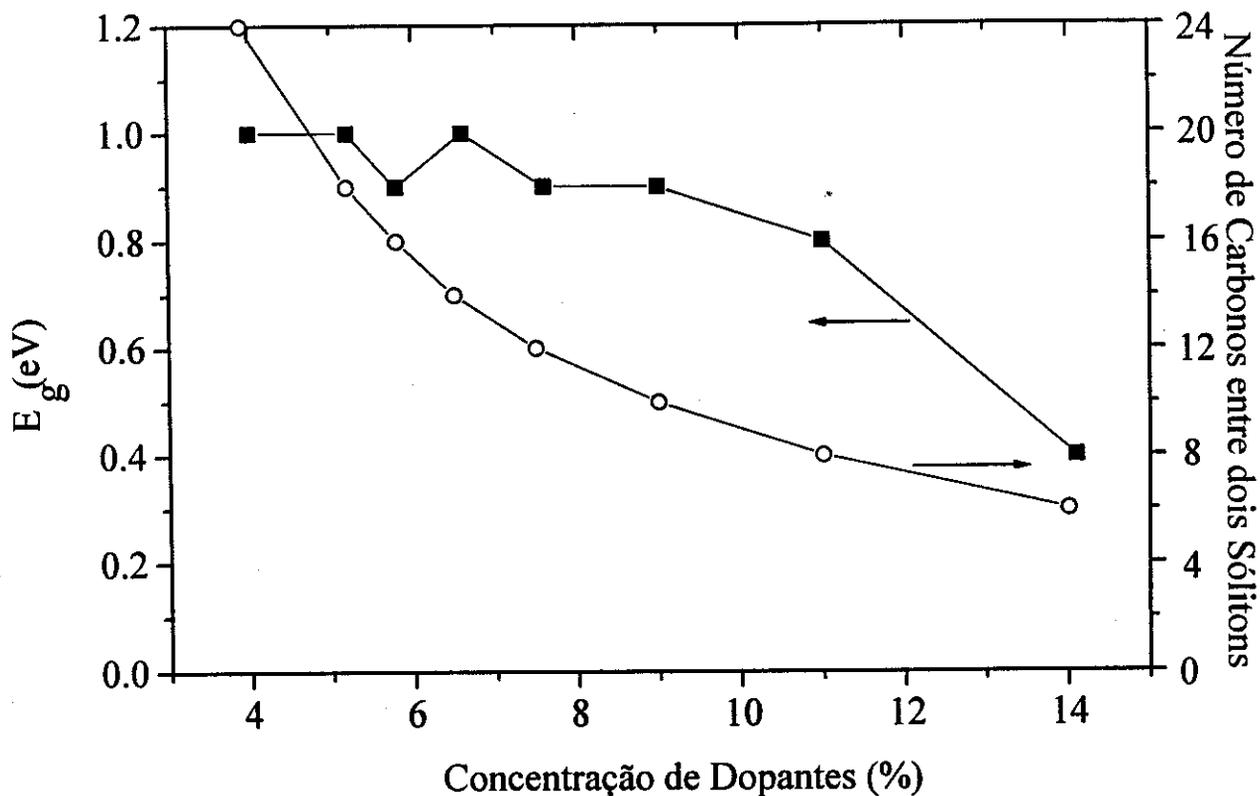


Figura 6. Energia do *gap* e número de carbonos entre dois centros de sóliton vs  $y$  para distribuições ordenadas de defeitos em cadeias de  $\approx 1000$  átomos de carbono. As setas indicam o eixo vertical ao qual corresponde cada curva.

A evolução da DE em função de  $y$  mostra nitidamente que a

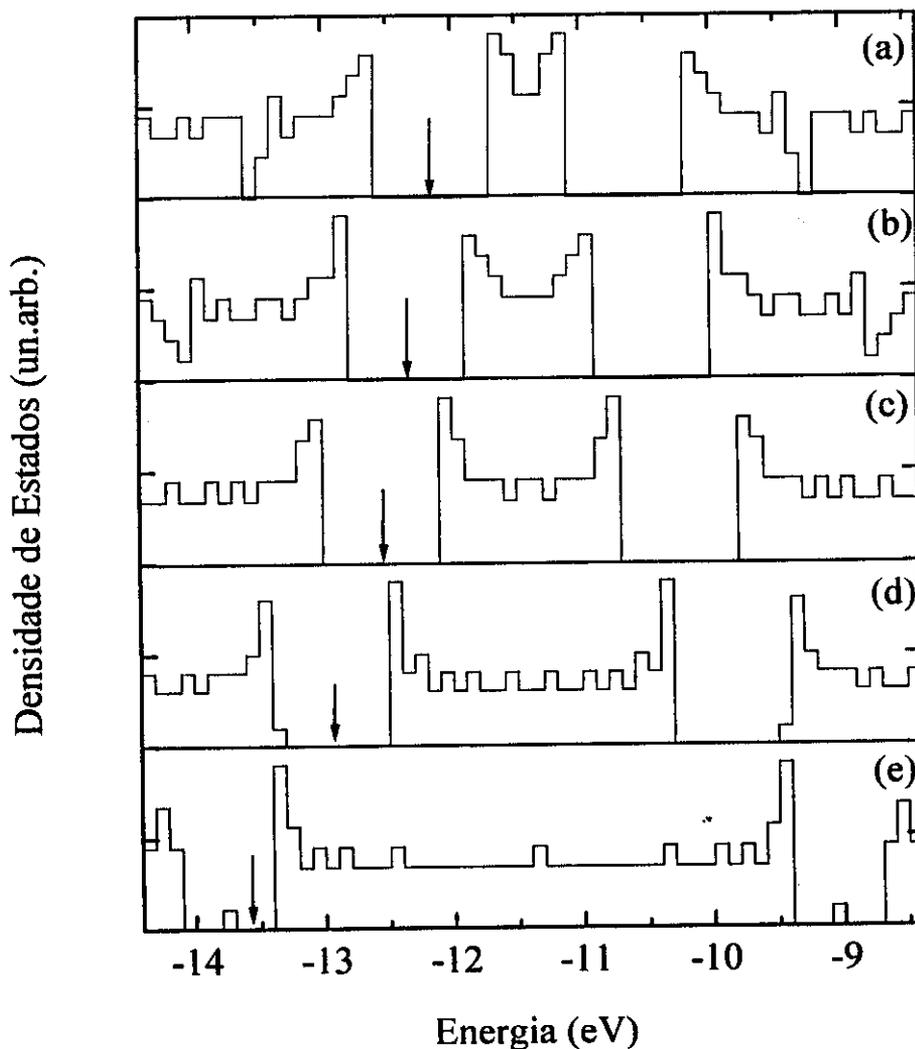


Figura 7. Densidade de estados no intervalo de energias do *gap* da cadeia neutra para distribuições ordenadas de defeito com valores de  $y$  iguais a (a) 4,0 %, (b) 5,2 %, (c) 6,6 %, (d) 9,0 % e (e) 14,1 %. As setas indicam a energia de Fermi.

banda de defeitos está sendo construída com estados oriundos das bordas das antigas bandas de valência e condução, e esta é a explicação para o fato de  $E_g$  permanecer praticamente constante até  $y \approx 14,1$  %. Como o sistema é finito e os estados de defeito são construídos principalmente a partir dos estados das bordas das bandas de valência e condução, a cada estado novo na banda de defeitos temos um afundamento para o HOMO (*highest occupied*

*molecular orbital*) mas também temos aproximadamente o mesmo fundamento para o LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), o que mantém  $E_g$  constante.

Uma observação deve ser feita para a Fig. 7.e onde vemos que a energia de Fermi encontra-se localizada numa região entre um estado isolado em energia e a banda de defeitos. Na realidade, aquele estado no meio do *gap* é um estado que se localiza na extremidade da cadeia, de energia fixa e que, com o recuo da borda da banda de valência, ficou exposto. Supondo que este estado não possua importância fundamental na geração de portadores, poderíamos dizer que o valor real de  $E_g$  neste caso seria de 0,8 eV, que é a separação em energia entre as bandas de valência e de defeitos.

Assim vemos que apesar do alargamento da banda de defeitos quando  $y$  aumenta,  $E_g$  se mantém praticamente constante para qualquer nível de concentração de defeitos. Observa-se que o *gap* não desaparece nem para a máxima concentração possível, onde a distância entre os sólitons é mínima.

### 3.1.2. O Caso Desordenado

Para gerar distribuições desordenadas de defeitos, adotamos a metodologia de sortear o número de células neutras entre duas células de defeito. Permitimos que este número variasse entre 0 e 20, que resulta num número de carbonos entre centros de sólitons variando de 6 a 46. Já que estudamos sistemas finitos, para um melhor controle da concentração atribuímos pesos a cada número de células neutras possível. Variando estes pesos, podemos obter uma concentração de defeitos próxima do desejado.

de defeitos são diferentes daqueles para o caso ordenado. Nota-se pela Fig. 8 que o *gap* desaparece para  $y_c = 6,0\%$ , valor este em excelente acordo com os dados experimentais [2]. Estes resultados não são médias de configurações e representam casos típicos. Uma média de configurações mostraria uma densidade de estados uniforme ao redor da energia de Fermi, como pode-se inferir do que vemos na Fig. 8.

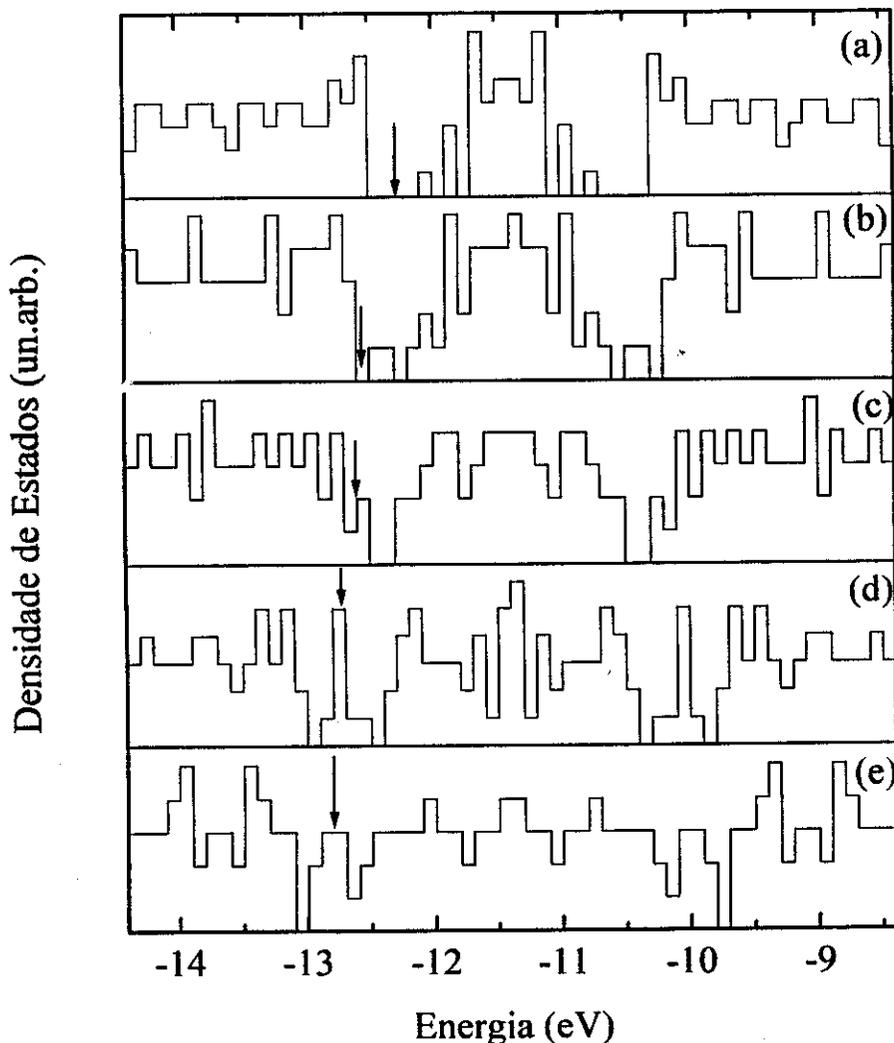


Figura 8. Densidade de estados no intervalo de energias do *gap* da cadeia neutra para distribuições desordenadas de defeito com valores de  $y$  iguais a (a) 3,9 %, (b) 5,1 %, (c) 6,0 %, (d) 7,1 % e (e) 8,0 %. As setas indicam a energia de Fermi.

No entanto não são todas as configurações acima de 6 % que mostram um fechamento do *gap*. Através da observação da distribuição de defeitos de muitas configurações, podemos concluir que é necessário uma desordem que apresente segregação de fases. No nosso caso isto quer dizer segregação entre células neutras e com defeito. Notamos que é necessário que coexistam regiões de alta densidade de defeitos com regiões isentas de defeitos, sendo que por região de alta densidade queremos dizer agregados de defeitos onde os centros dos sólitons estão separados pela distância mínima que é 6 carbonos, aos quais passaremos a chamar de "ilhas".

Como um exemplo podemos analisar o histograma da distribuição de freqüências de número de carbonos entre dois centros de sólitons ( $nc_{2s}$ ) para dois casos similares, um com *gap* e outro sem. Na Fig. 9 vemos estas duas distribuições. Para o caso sem *gap* escolhemos a configuração cuja DE foi apresentada na Fig 8.d, onde  $y = 7,1$  %. Nota-se que a cadeia apresenta uma distribuição equilibrada do  $nc_{2s}$  entre 6 (o mínimo) e 16 carbonos e depois apresenta algumas regiões mais extensas de 22 e 34 carbonos. Para o outro caso,  $y = 7,5$  %, atribuindo uma probabilidade nula, proibimos previamente a possibilidade de  $nc_{2s} = 6$  e casualmente também ficou reduzido o número de regiões mais extensas, embora ainda existam duas regiões sem defeitos com 32 carbonos. Estas diferenças resultaram num valor para  $E_g$  de 0,3 eV. Verifica-se para outras configurações que existe um *gap* para valores de  $y > 6$  % desde que uma das duas condições não seja obedecida: formação de ilhas ou regiões extensas sem defeito.

Podemos concluir que distribuições desordenadas de defeitos

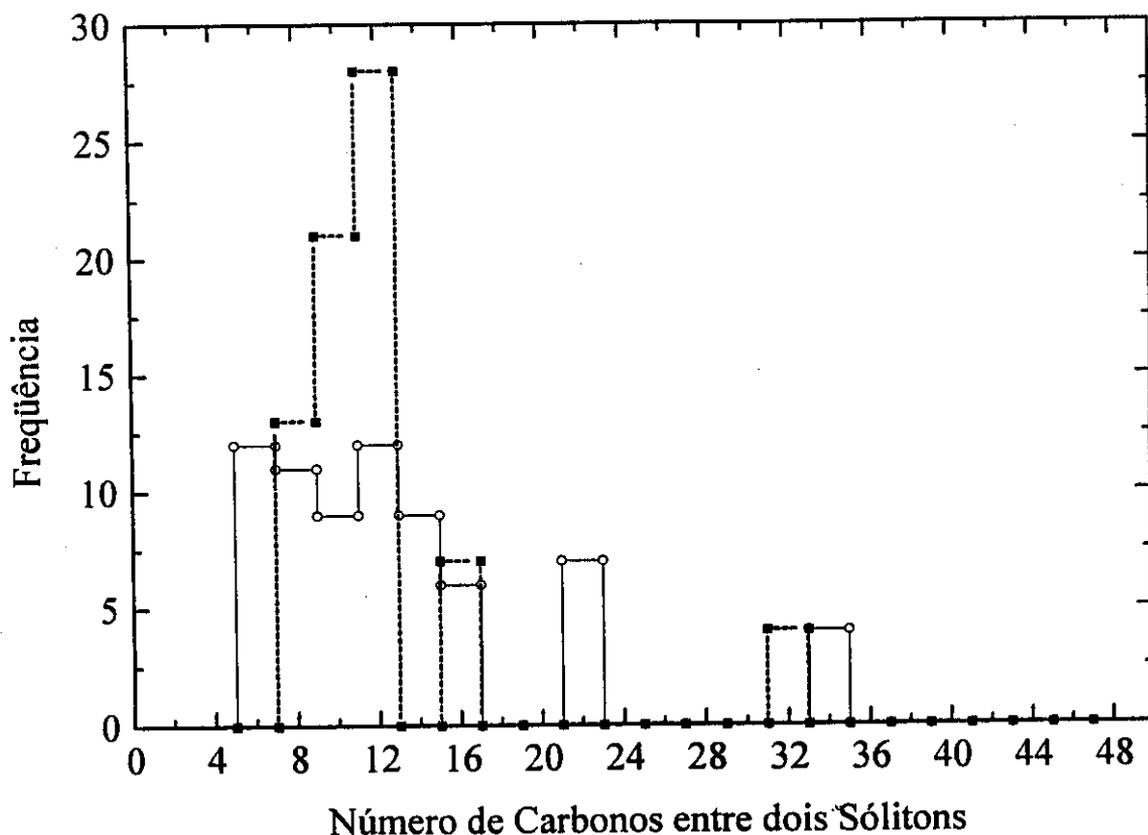


Figura 9. Histograma da distribuição de freqüências do número de átomos de carbono entre dois centros de sóliton para os casos de cadeia sem **gap** (linha cheia e  $y = 7,1\%$ ) e com **gap** (linha tracejada e  $y = 7,5\%$ ).

podem levar a um desaparecimento do **gap** desde que estas apresentem ilhas de defeitos conjuntamente com regiões extensas de cadeia dimerizada.

### 3.2. Análise das Funções de Onda

Uma vez que já estabelecemos os critérios para o desaparecimento do **gap**, precisamos verificar se estes critérios se aplicam também às funções de onda dos estados eletrônicos próximos à energia de Fermi, uma vez que para se configurar um estado metálico estes estados precisam ser estendidos sobre toda a

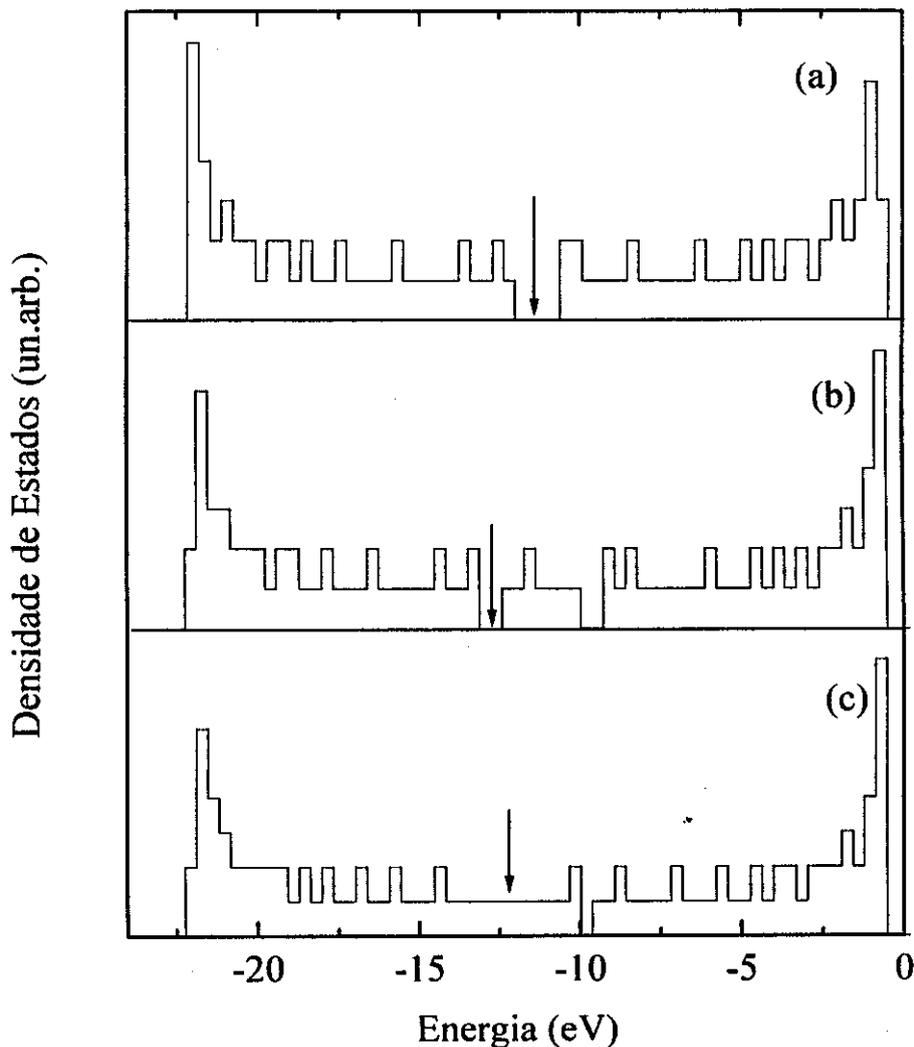


Figura 10. Densidade de estados para cadeias de  $\approx 100$  átomos de carbono nos casos de (a) uma cadeia neutra (ou sem defeitos); (b) uma cadeia com uma rede solitônica a 8 %; (c) uma cadeia de com uma distribuição desordenada de defeitos. As setas indicam a energia de Fermi.

cadeia.

Para uma cadeia neutra de 100 átomos, vemos o histograma da densidade de estados na Fig. 10.a.  $E_f$  mantém o valor de  $\approx 1,6$  eV.

Com o objetivo de fazer comparações a seguir, temos que definir um valor para a separação mínima entre dois valores de energia, acima da qual consideraremos que existe um *gap* de energia entre dois estados. Este valor, obviamente, depende do número de

átomos da cadeia. Como não estamos considerando interações inter-cadeias e o sistema apresenta somente  $\approx 100$  níveis, sendo que os limites das bandas permanecem os mesmos que os da cadeia infinita, é razoável que um valor adequado seja o espaçamento médio entre os níveis eletrônicos para o meio da banda de valência de uma cadeia neutra, que é 0,29 eV. Assim passaremos a usar a razão "energia relativa do *gap*",

$$E_g^R = \frac{\text{energia(LUMO)} - \text{energia(HOMO)}}{0,29 \text{ eV}}$$

para verificar se o sistema possui *gap* ou não.

### 3.2.1. O Caso Ordenado

Na Fig. 11 vemos  $E_g^R$  e  $nc2s$  vs  $y$  para cadeias de  $\approx 100$  carbonos. Numa comparação entre as Figuras 6 e 11, observamos que enquanto para cadeias com  $\approx 1000$  átomos o *gap* nunca desaparece, isto chega a acontecer para cadeias de  $\approx 100$  átomos com concentrações elevadas de defeitos ( $y \geq 10\%$ , bem acima da  $y_c$  observada experimentalmente de  $\approx 6\%$ ).

Embora pareça haver um conflito nos resultados, estes são explicados pelos critérios que já estabelecemos anteriormente para o desaparecimento do *gap*. Note que até 9% temos  $nc2s \geq 7$  e isto não permite a formação de ilhas de sólitons o que resulta em  $E_g^R \geq 2,4$ . Para  $y = 10\%$  temos  $nc2s = 6$ . Isto implica que temos uma única ilha na cadeia que engloba  $\approx 70$  átomos. Os 30 restantes estão confinados em dois grupos de 15 nas pontas da cadeia. Estas regiões são relativamente extensas em comparação ao tamanho da cadeia. Portanto temos presentes os dois critérios para o desaparecimento do *gap*. Observamos que a medida que  $y$  aumenta,

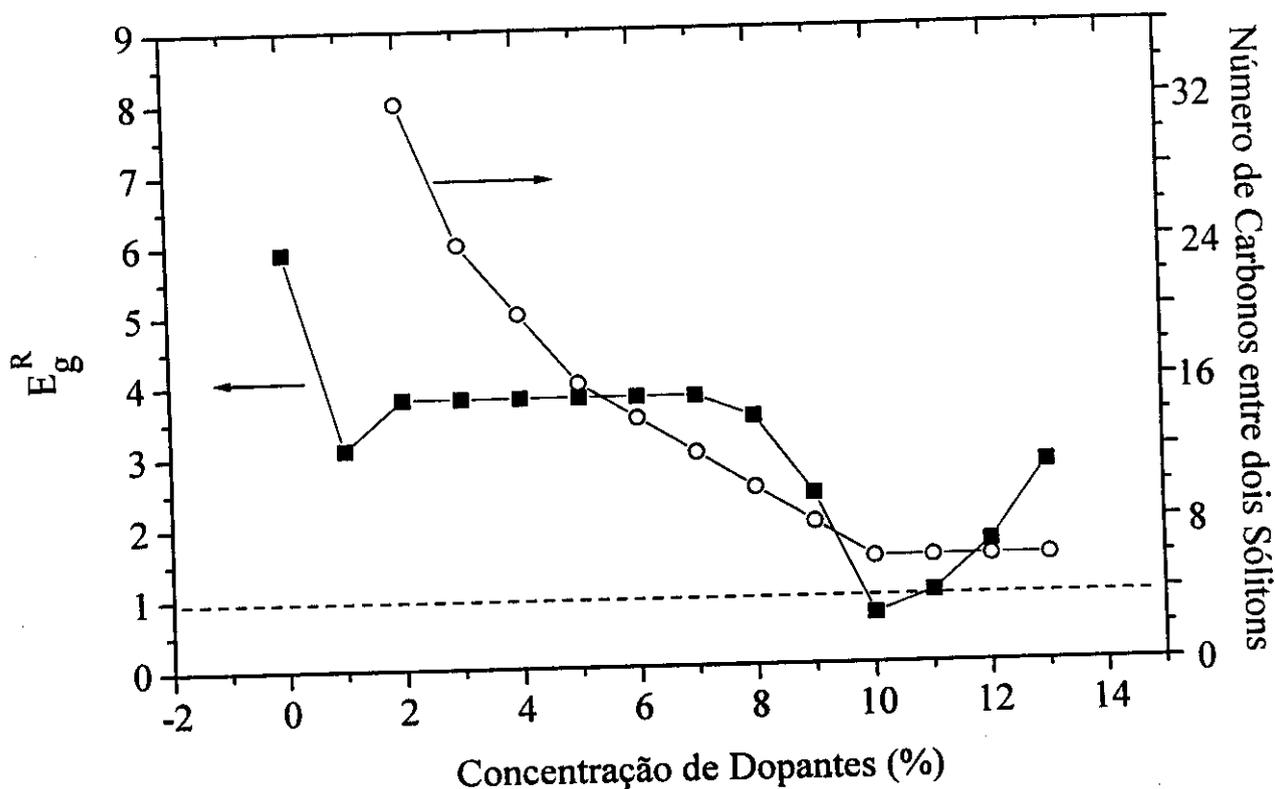


Figura 11.  $E_g^R$  (definido no texto) e número de carbonos entre dois centros de sóliton vs  $y$  para distribuições ordenadas de defeitos em cadeias de  $\approx 100$  átomos de carbono. As setas indicam o eixo vertical ao qual corresponde cada curva.

estas regiões de ponta diminuem e  $E_g^R$  volta a aumentar, chegando a 2,8 para a maior concentração possível. Estes resultados corroboram os critérios estabelecidos anteriormente. As diferenças observadas em relação aos resultados obtidos para cadeias maiores deve-se ao fato de que nelas, as regiões de ponta nunca apresentam uma extensão relativa suficientemente grande.

Para depois podermos comparar um caso desordenado com um ordenado, procuramos caracterizar a seguir uma cadeia de  $\approx 100$  carbonos com 8 sólitons,  $y = 8\%$ . Na Fig. 12.a vemos o Padrão de Alternância de Ligações,  $\Delta r$ , definido como

$$\Delta r_i = (-1)^i (r_{i,i+1} - r_{i-1,i}) .$$

O padrão  $\Delta r$  serve para identificarmos o posicionamento dos sólitons na cadeia (que são os pontos onde a curva corta o eixo  $\Delta r = 0$ ) bem como nos dá uma idéia dos comprimentos de ligação entre dois sólitons. Nas regiões entre dois sólitons e naquelas próximas às pontas da cadeia,  $\Delta r = \pm 0,097 \text{ \AA}$ , que é a alternância típica de uma cadeia dimerizada.

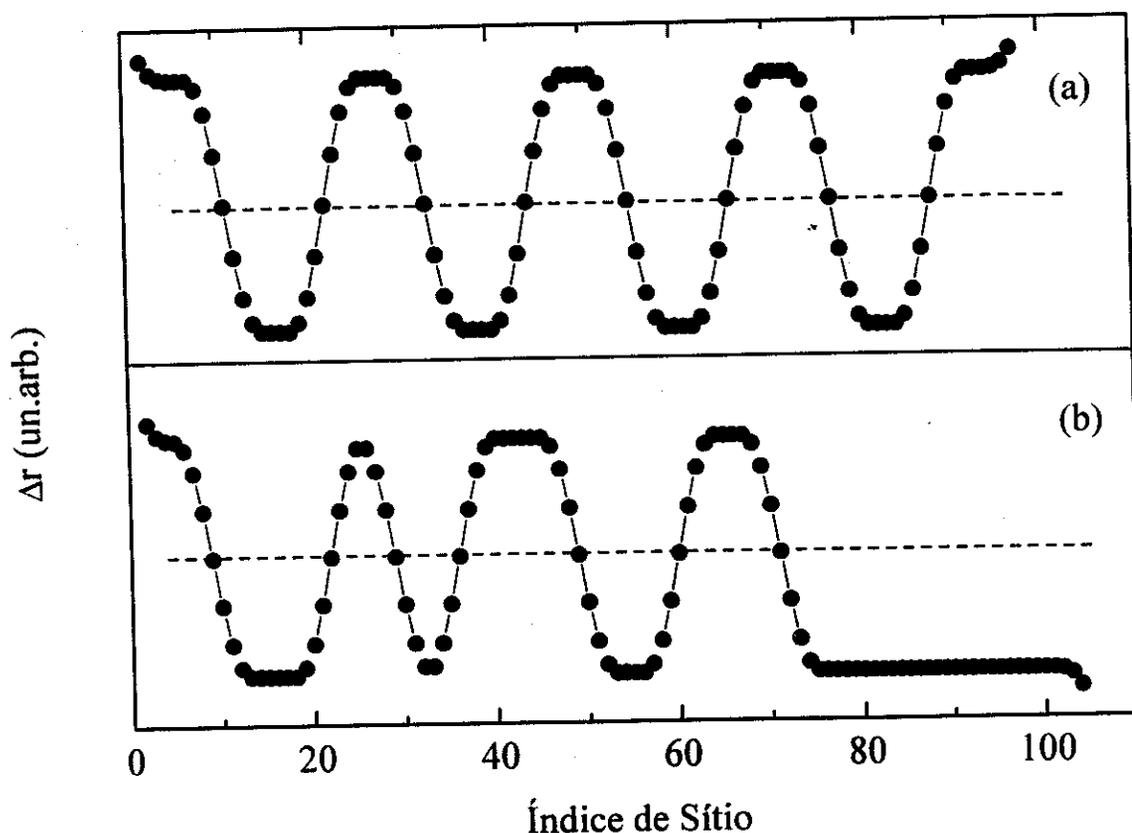


Figura 12. Padrão de alternância de ligações (definido no texto) para (a) uma rede de sólitons a  $y = 8 \%$ ; (b) uma distribuição desordenada de sólitons a  $y = 7 \%$ , cuja densidade de estados vemos na Fig. 10.c. As linhas tracejadas indicam  $\Delta r = 0$ .

Na Fig. 10.b temos a densidade de estados e na Fig. 13 vemos os últimos 2 estados ocupados e os primeiros 2 desocupados. Estes

estados apresentam as características de um sistema periódico finito, ou seja, as funções de onda são estendidas sobre todo o sistema, mas não apresentam amplitude uniforme.

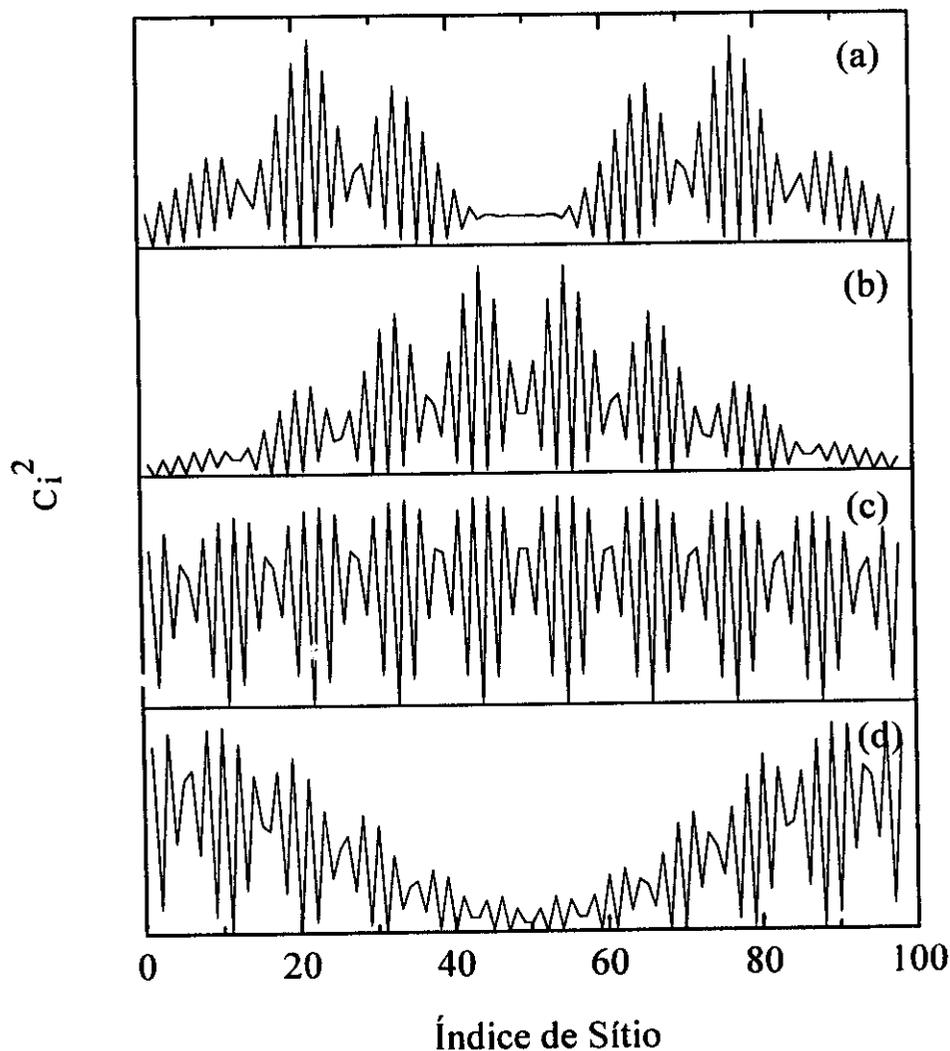


Figura 13.  $\{c_i^2\}$  para o (a) LUMO+1, (b) LUMO, (c) HOMO e (d) HOMO-1 para a rede solitônica cuja densidade de estados vemos na Figura 10.b.  $\{c_i\}$  é o conjunto de coeficientes da expansão das funções de onda na base de orbitais  $2p_z$ .

### 3.2.2. O Caso Desordenado

Já vimos na seção 3.1.2, onde tratamos com cadeias de 1000 átomos, que o desaparecimento do *gap* para cadeias com distribuições desordenadas de defeitos obedece determinados

critérios. Para cadeias de 100 átomos notamos que os mesmos critérios devem ser obedecidos para que o *gap* desapareça. O comportamento de  $E_g^R$  em função de  $y$  segue o padrão já verificado, apresentando  $y_c \approx 6\%$ . Ou seja, todas as configurações que apresentam conjuntamente ilhas de sólitons e regiões neutras extensas para  $y \geq y_c$  possuem  $E_g^R < 1,0$ . Para estas configurações, observamos que existem estados eletrônicos estendidos ao redor da energia de Fermi. Este é um resultado extremamente importante uma vez que é o primeiro trabalho onde mostra-se ser possível uma transição isolante-metal para o poliacetileno com os defeitos distribuídos de um modo desordenado na cadeia.

Para a análise das funções de onda para o caso desordenado, estudaremos um caso específico. Tomamos uma cadeia para a qual  $y = 7\%$  e que possui uma ilha de 3 sólitons e uma região sem defeitos contendo 36 carbonos. O padrão  $\Delta r$  é mostrado na Fig. 12.b, onde pode-se ver a ilha de sólitons localizada entre os átomos 20 e 40 e a região sem defeitos na ponta direita. A Fig. 10.c mostra que a energia de Fermi se encontra numa região de densidade de estados não-nula. A extensão das funções de onda ao redor da EF pode ser deduzida através das Figuras 14 e 15, onde vemos os 4 últimos estados ocupados e os 4 primeiros desocupados, respectivamente. Enquanto todos os estados desocupados são completamente estendidos, o último estado ocupado é localizado. Embora este fato reduza o número de portadores, o importante é que existe a possibilidade de termos elétrons deslocalizados sobre toda a cadeia. Este efeito também não é comum a todas as distribuições desordenadas, sendo que notamos distribuições para as quais os estados imediatamente acima e abaixo da EF são deslocalizados.

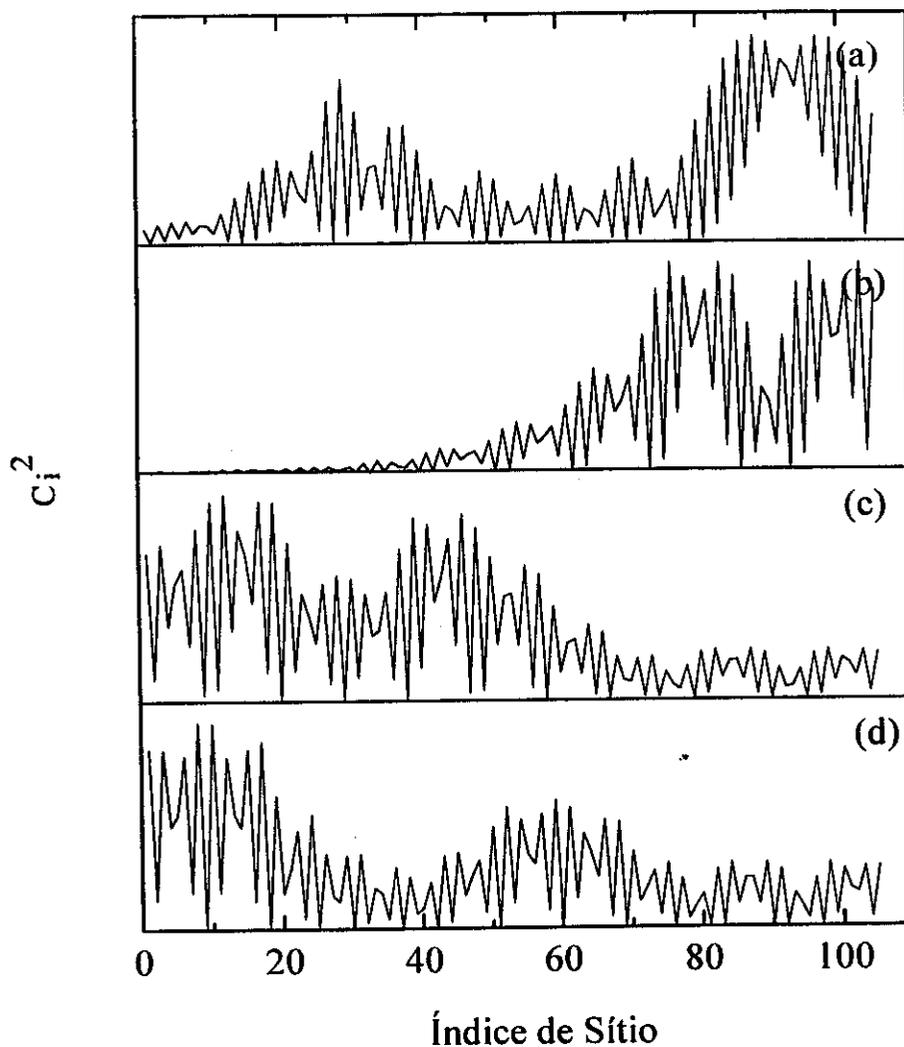


Figura 14.  $\{c_i^2\}$  para o (a) HOMO, (b) HOMO-1, (c) HOMO-2 e (d) HOMO-3 para a distribuição desordenada de defeitos cujo padrão  $\Delta r$  vemos na Figura 12.b.  $\{c_i\}$  é o conjunto de coeficientes da expansão das funções de onda na base de orbitais  $2p_z$ .

### 3.3. Modificação do modelo original.

Dentro do modelo que adotamos, além de não considerarmos explicitamente a repulsão e a correlação eletrônica, não existe nenhum termo no Hamiltoniano que represente interações da cadeia com o ambiente que a circunda, *e.g.*, interação coulombiana entre os íons dopantes e as cargas confinadas nos defeitos, ou entre

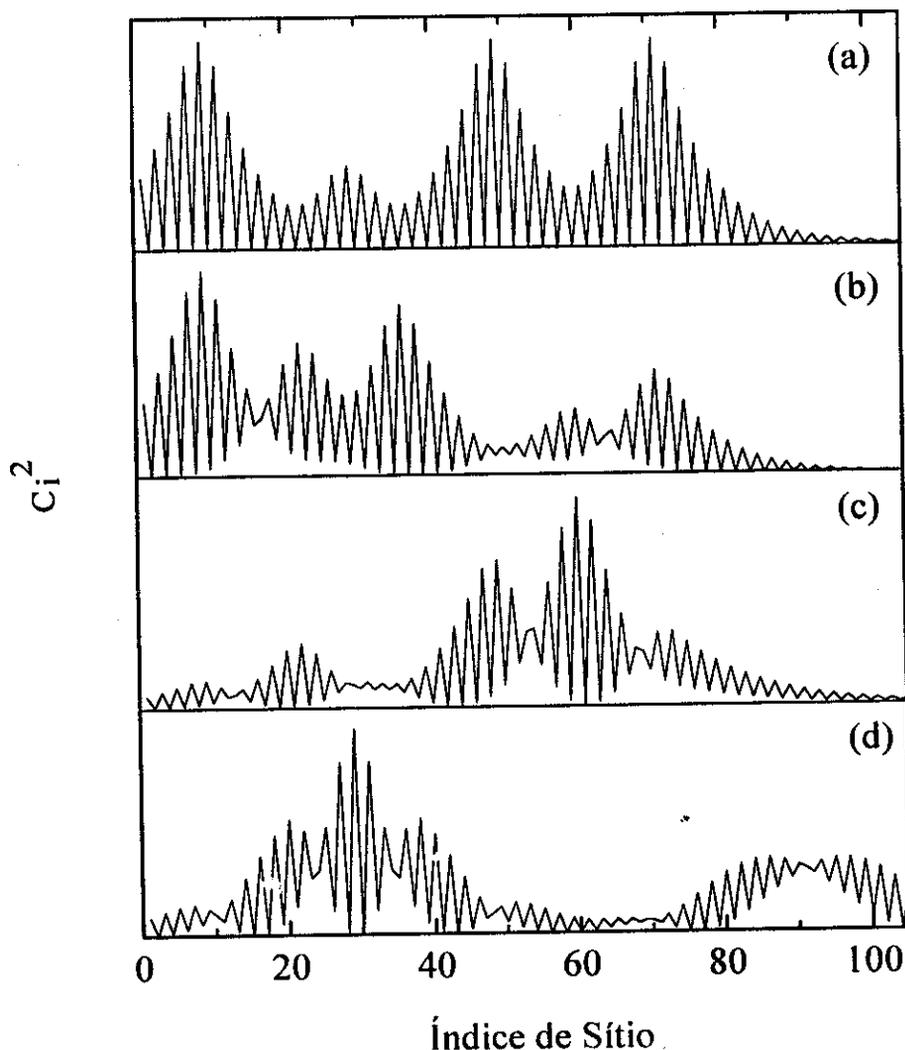


Figura 15.  $\{c_i^2\}$  para o (a) LUMO+3, (b) LUMO+2, (c) LUMO+1 e (d) LUMO para a distribuição desordenada de defeitos cujo padrão  $\Delta r$  vemos na Figura 12.b.  $\{c_i\}$  é o conjunto de coeficientes da expansão das funções de onda na base de orbitais  $2p_z$ .

estas e os sólitons de cadeias vizinhas. No entanto estas interações existem e seria interessante avaliar o efeito que todas elas teriam sobre os resultados obtidos até aqui.

Supomos que as interações mais importantes não consideradas até agora são aquelas que envolvem a carga eletrônica da cadeia, quais sejam, o potencial eletrostático externo proveniente de contra-íons e sólitons de outras cadeias e a repulsão eletrônica

intra-cadeia. Por sua vez, a carga em excesso nas cadeias se encontra confinada nos sólitons e o sítio de maior densidade eletrônica dentro de um sóliton é o sítio do centro de simetria deste. Assim, para simplificar a simulação do efeito destes termos não considerados no Hamiltoniano inicial, supomos que o efeito destas interações recaia exclusivamente sobre o átomo que ocupa o sítio central de cada sóliton (que é o centro de simetria do defeito), modificando o valor de  $\alpha_i$  para aquele átomo, como já feito anteriormente para o poliacetileno dopado [33]. Estes átomos passam a ter  $\alpha_i = \alpha_i + \delta$ . Dada a simplicidade da aproximação feita, não procuramos fazer estimativas de quanto deveria valer  $\delta$ . Assim procuramos por um valor de  $\delta$  tal que este favorecesse a transição isolante-metal, tomando como padrão de comparação para o módulo de  $\delta$  outros trabalhos que pretendem reproduzir as interações que não incluímos neste trabalho [16,17].

Assim, o Hamiltoniano, que em distribuições desordenadas de defeitos já apresentava desordem fora da diagonal, passa a ter também desordem diagonal.

Observamos no caso ordenado que, embora  $E_g$  diminua, permanece superior a 0,7 eV para  $\delta = -2,5$  eV e  $\gamma = 6$  %, o que configura um estado semicondutor para as cadeias. Este valor adotado para o módulo de  $\delta$  é razoável uma vez que o trabalho de Conwell et alii [16] mostrou que para o centro de simetria dos sólitons, o potencial externo pode atingir um valor de -4,25 eV enquanto que para o trabalho de Stafström [17] (que além do potencial externo inclui também repulsão eletrônica intra-sítio), este valor é igual a -2,5 eV.

Para o caso desordenado, propositadamente, tomamos uma cadeia

que obedece os critérios de desordem que estabelecemos para que as cadeias apresentem propriedades metálicas. Como características não-desejáveis, esta configuração apresenta uma densidade de estados ao redor da energia de Fermi que não é uniforme, apesar de não-nula, e que o HOMO é localizado, apesar dos demais estados eletrônicos ao redor da EF não o serem. Fazemos  $\delta = -2,5$  eV e  $\gamma = 8$  %.

Verificamos pela Fig. 16 o efeito que esta modificação tem sobre a densidade de estados. Vemos que a energia de Fermi se encontra agora numa região de densidade não-nula e uniforme, Fig. 16.b, em contraste com a DE para a qual  $\delta = 0$  eV, Fig. 16.a. Pela

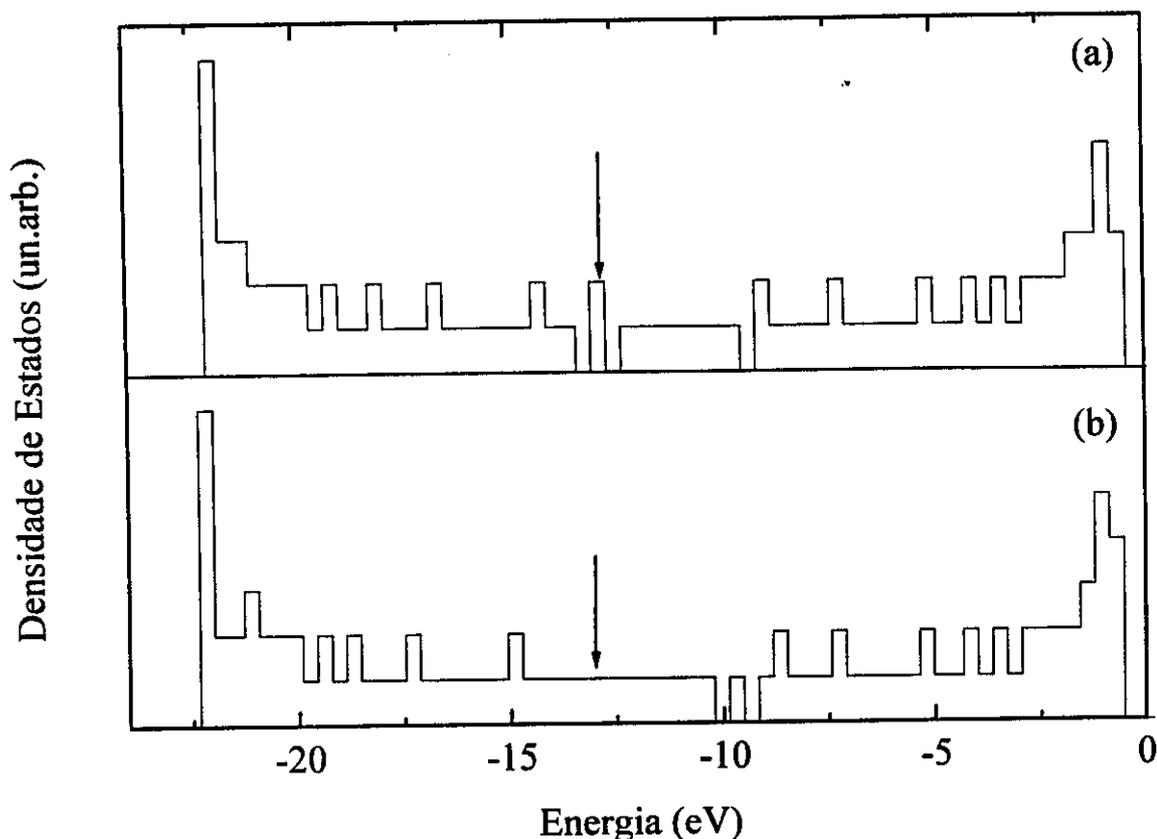


Figura 16. Densidade de estados para uma cadeia de  $\approx 100$  átomos de carbono com uma distribuição desordenada de defeitos com (a)  $\delta = 0$  eV e (b)  $\delta = -2,5$  eV ( $\delta$  é definido no texto). As setas indicam a energia de Fermi.

Figura 17 vemos que o último estado ocupado, localizado para  $\delta = 0$  eV, Fig. 17.a, agora se estende sobre uma região considerável da cadeia, Fig. 17.b. Estes resultados também são observados para todas as outras configurações que obedecem os critérios para o desaparecimento do *gap*. Ou seja: a transição isolante-metal agora se mostra de uma maneira inequívoca, tendo como importante conseqüência destas alterações nos resultados um aumento no número de portadores.

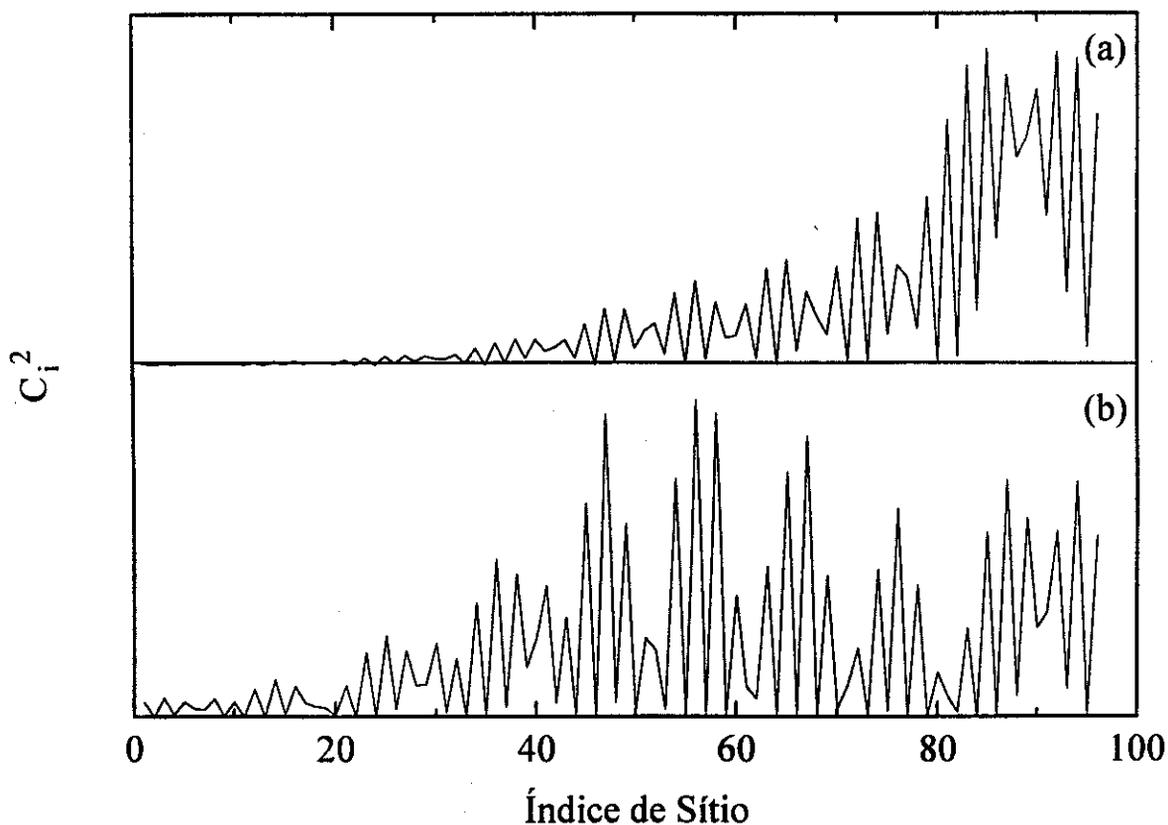


Figura 17.  $\{c_i^2\}$  para o HOMO para a distribuição desordenada de defeitos cuja densidade de estados vemos na Figura 16 para (a)  $\delta = 0$  eV e (b)  $\delta = -2,5$  eV.  $\{c_i\}$  é o conjunto de coeficientes da expansão das funções de onda na base de orbitais  $2p_z$  e  $\delta$  é definido no texto.

#### 3.4. O efeito da desordem segregacioanal.

Em outro estudo, com o objetivo de avaliar o efeito da desordem segregacional sobre os resultados, investigamos uma cadeia onde a segregação de defeitos é total. Ou seja, todos os defeitos da cadeia se encontram agregados em uma única ilha, que neste estudo se localiza exatamente no centro da cadeia. Observamos que os resultados não dependem da posição da ilha na cadeia.

Vemos na Fig. 18 que  $E_g^R < 1,0$  para  $y = 3,0 \%$ , um valor bastante baixo se comparado com os dados experimentais para  $y_c$ , volta a ser  $> 1,0$  para  $y = 10 \%$ , atingindo o valor 2,75 para a concentração máxima. Curiosamente, observa-se que  $E_g^R$  volta a assumir valores maiores que 1 a medida que a concentração

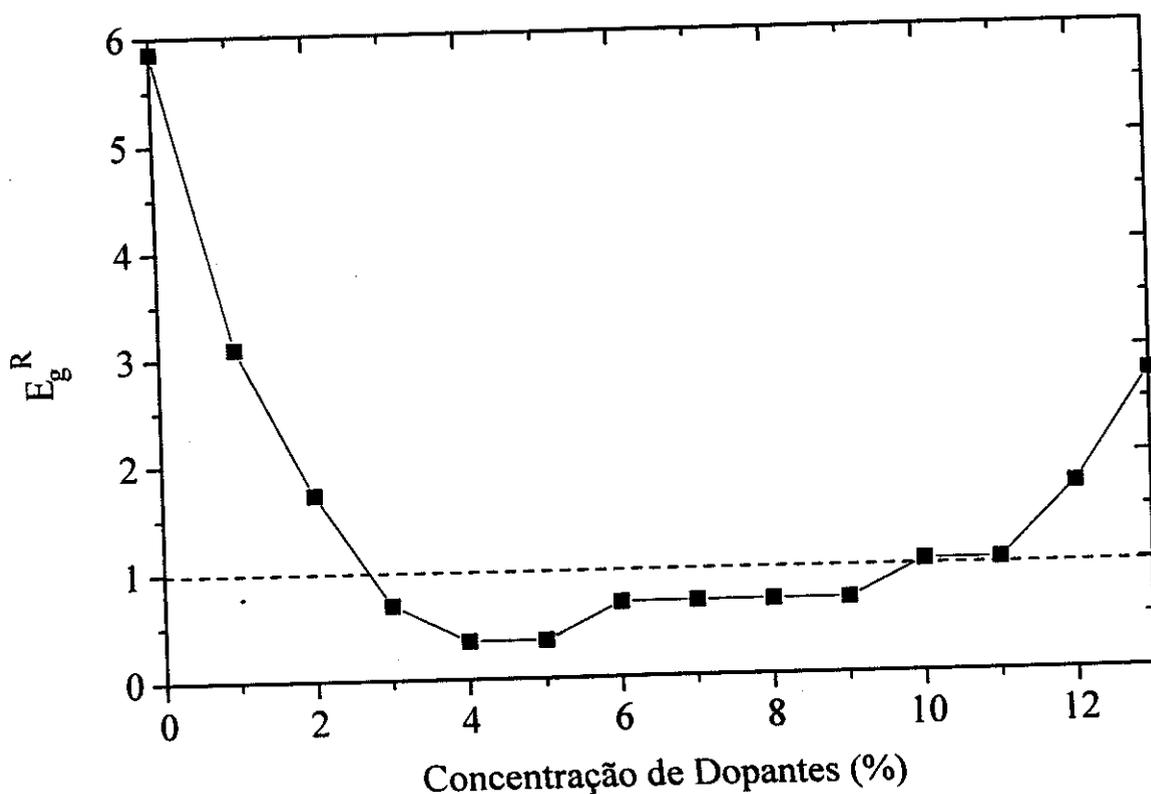


Figura 18.  $E_g^R$  (definido no texto) vs  $y$  para uma única ilha de defeitos em cadeias de 100 átomos de carbono.

aproxima-se do valor máximo. No entanto isto nada mais é que uma decorrência da regra de fechamento do *gap* que já havíamos observado para distribuições desordenadas. Nota-se que os critérios para o fechamento do *gap* são rigorosamente obedecidos, pois a medida que a concentração aproxima-se de seu valor máximo, deixamos de ter regiões neutras com uma extensão mínima, o que implica que a cadeia deve voltar a apresentar um *gap* ao redor da energia de Fermi. Este comportamento de  $E_g^R$  vs  $y$  não deixa dúvidas quanto à validade dos critérios observados empiricamente para o fechamento do *gap*.

Já na Fig. 19 temos os autovetores para os estados eletrônicos ao redor da EF para  $y = 5\%$ , onde observa-se uma completa deslocalização de todos os estados sobre toda a cadeia, comportamento presente em todas as concentrações que apresentam  $E_g^R < 1,0$ .

Vemos então que a segregação total de defeitos produz uma transição isolante-metal bastante nítida, que nos permite dizer que a desordem segregacional é de fundamental importância para a ocorrência da transição em distribuições desordenadas de defeitos.

#### 4. Discussão

Dentro das aproximações adotadas no nosso trabalho, a principal conclusão a que chegamos é que somente uma distribuição desordenada de defeitos conformacionais, incluindo segregação de fases, pode levar o trans-PA a uma transição isolante-metal. Distribuições ordenadas ou puramente aleatórias não mostram uma transição.

Aparte o problema da transição isolante-metal no

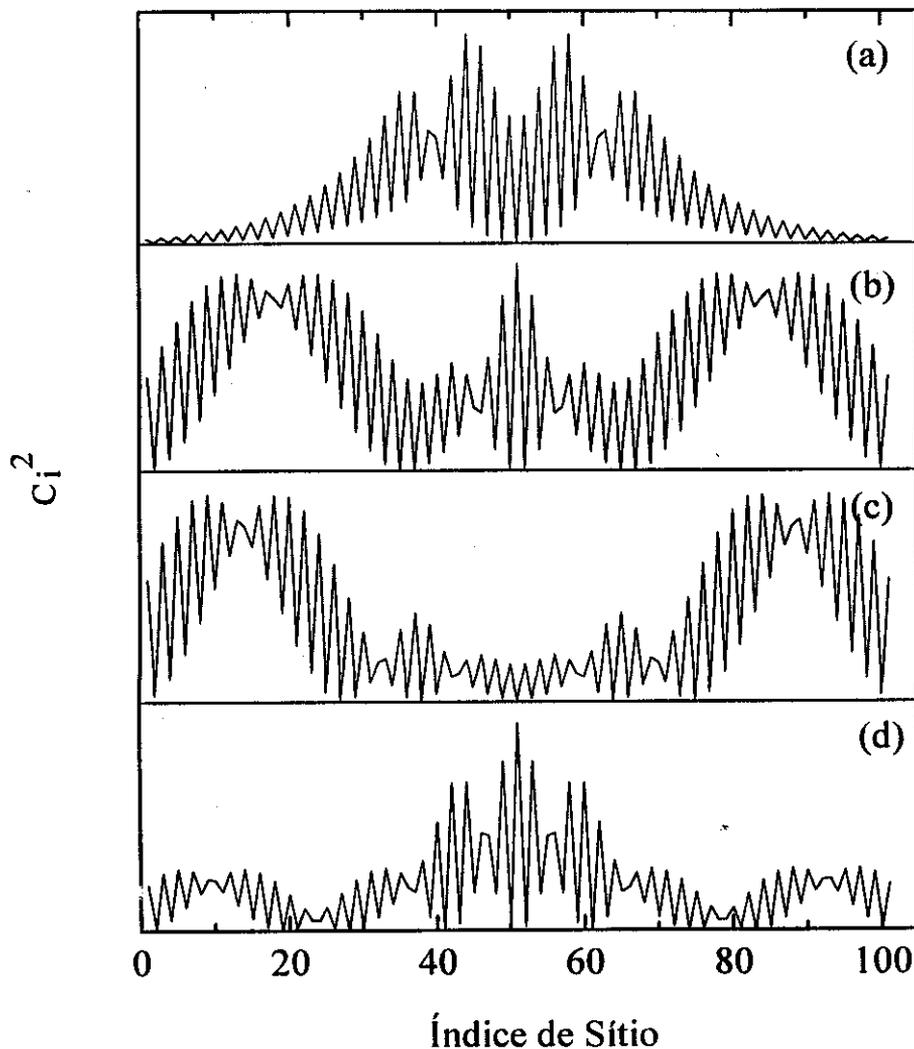


Figura 19.  $\{c_i^2\}$  para o (a) LUMO+1, (b) LUMO, (c) HOMO e (d) HOMO-1 para uma única ilha de defeitos para  $\gamma = 5\%$ .  $\{c_i\}$  é o conjunto de coeficientes da expansão das funções de onda na base de orbitais  $2p_z$ .

poliacetileno, os resultados obtidos são importantes do ponto de vista puramente teórico, pois no capítulo de introdução pudemos mostrar que o problema da extensão dos estados eletrônicos em sistemas desordenados ainda é uma questão aberta. Neste contexto, nossos resultados colocam-se entre aqueles que mostram que podemos ter estados eletrônicos estendidos em um sistema desordenado.

Como uma ilustração dos nossos resultados para cadeias

maiores, na Fig. 20 vemos uma representação para o último estado ocupado de uma cadeia de 1000 átomos com  $\gamma = 6,2\%$  e  $\delta = -2,5$  eV. Nesta cadeia o *gap* é nulo e a distribuição de defeitos é a do tipo requerido para apresentar uma transição isolante-metal. Como vemos, o estado eletrônico é indubitavelmente estendido sobre toda a cadeia.

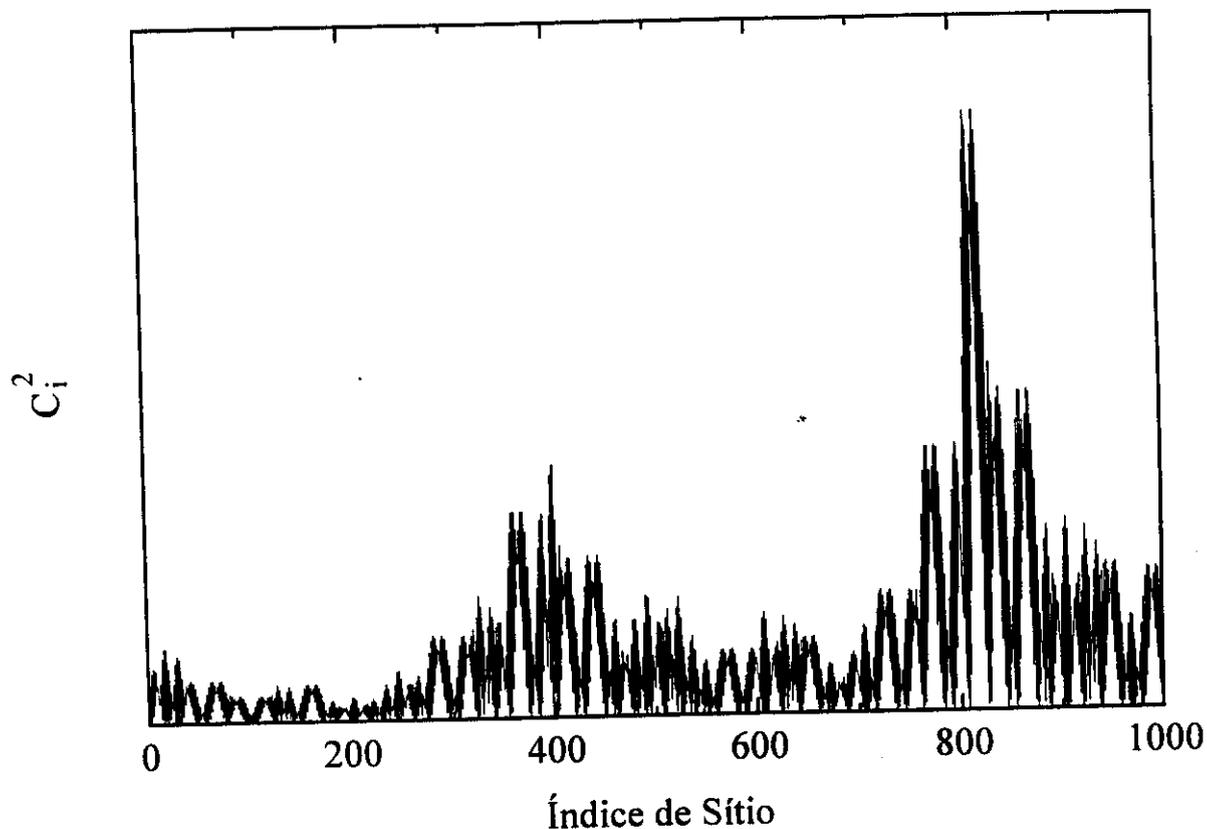


Figura 20.  $\{c_i^2\}$  para o HOMO para uma distribuição desordenada de defeitos com  $\approx 1000$  átomos de carbono e  $\delta = -2,5$  eV.  $\{c_i\}$  é o conjunto de coeficientes da expansão das funções de onda na base de orbitais  $2p_z$  e  $\delta$  é definido no texto.

Um fato bastante interessante que observamos aqui é que o Teorema de Saxon-Hutner-Luttinger [34] é obedecido, apesar do nosso sistema ser bastante diferente daquele para o qual o Teorema foi provado. Saxon e Hutner investigaram a hipótese de que

"energias proibidas que são comuns a ambos os cristais puros A e B (com a mesma constante de rede) irão sempre aparecer como energias proibidas em qualquer arranjo em uma liga A-B". Luttinger comprovou esta hipótese para o caso de um arranjo infinito de funções  $\delta$  de intensidades A e B distribuídas randomicamente, porém igualmente espaçadas. Resultado este que se tornou conhecido como o Teorema de Saxon-Hutner-Luttinger. Vários trabalhos nesta linha se sucederam [35] e ficou provado que para potenciais outros que não funções  $\delta$ , o Teorema pode ou não ser obedecido, dependendo da forma do potencial [36].

Se considerarmos o trans-PA puro como sendo o material A e a rede solitônica de maior concentração possível como sendo o material B, observamos nos nossos cálculos que A e B possuem cada qual o seu *gap* em diferentes regiões de energia. O que levaria, de acordo com o Teorema, a que uma mistura desordenada de A e B não possuía *gap*.

Quanto ao poliacetileno, os dados iniciais sobre a estrutura do material, puro ou dopado, dificilmente induziam a pensar que o sistema poderia apresentar alguma ordem estrutural. Assim, os primeiros trabalhos que procuraram decifrar a estrutura eletrônica do PA [5,6] supunham uma distribuição desordenada de defeitos conformacionais ao longo das cadeias. Seus resultados, porém, mostraram que os estados eletrônicos ao redor da energia de Fermi eram localizados. Não fizemos uma investigação sistemática para apurar as diferenças entre estes trabalhos e o nosso. Mas nos chama a atenção dois pontos. Em primeiro lugar, observa-se pelas figuras para o parâmetro de ordem, que não houve uma preocupação em manter os defeitos conformacionais intactos, ou seja, houve a

superposição de dois defeitos sem se considerar qual seria a geometria real para tal superposição. Simplesmente somam-se funções analíticas, cada uma delas representando um sóliton dentro do modelo SSH, sendo o centro geométrico de cada função sorteado randomicamente. Outra diferença fundamental é a abordagem de química quântica adotada por nós. Tanto a geometria quanto os parâmetros eletrônicos são obtidos a partir de métodos tradicionais e bem conhecidos nesta área enquanto nos trabalhos citados acima o Hamiltoniano é do tipo SSH onde os parâmetros são obtidos por ajustes. Recentemente, também a partir de um Hamiltoniano SSH, mas com um termo representando o potencial dos íons dopantes e otimizando a geometria da cadeia sem nenhuma imposição sobre o parâmetro de ordem, verificou-se que o sistema altamente dopado não apresenta *gap*, mas os estados ao redor da EF são localizados [37]. Em contraste com os trabalhos anteriores, a dimerização é mais forte e a faixa de estados localizados ao redor da EF é significativamente mais estreita.

Pelo que vimos acima, nossos resultados não contradizem aqueles da Teoria de Localização e apresentam diferenças substanciais em relação a outros trabalhos que tratam da transição isolante-metal no poliacetileno e que chegam a conclusões diferentes. E mais do que isto, está apontando na mesma direção dos últimos trabalhos desta área, que tem nos mostrado resultados muito interessantes. A principal característica destes trabalhos é a existência de correlações estruturais nos sistemas estudados, onde pequenos agregados de átomos se encontram distribuídos randomicamente ao longo das cadeias. A correlação presente no modelo *Copper-Mean Chain* [38] é bem maior que no *Random Dimer*

*Model* [39] e os resultados em termos de estados deslocalizados são ainda mais fortes, pois estes se encontram agrupados em bandas e mini-bandas distribuídas sobre todo o espectro. Como predito pelo RDM, o sóliton pode ser renormalizado a um dímero e então uma cadeia com uma distribuição desordenada de sólitons pode apresentar estados eletrônicos estendidos ao redor da energia de Fermi. E embora não tenhamos tentado provar que seja possível usar a interpretação do CMC nos nossos resultados, poderíamos especular se as ilhas de sólitons não seriam agregados que apresentam alto grau de correlação, como aqueles estudados pelo modelo, que permitem que todos os estados do sistema sejam deslocalizados.

A hipótese de uma distribuição desordenada dos defeitos ao longo das cadeias pode ser sustentada com base em dois argumentos. Em primeiro lugar, supomos que os defeitos encontram-se ligados aos contra-íons dopantes através da interação coulombiana. Para baixas concentrações de dopantes esta é uma hipótese aceita. A interpretação de evidências experimentais a favor do desligamento dos defeitos para amostras altamente dopadas [3] é contestada por cálculos em bom acordo com estas evidências que supõe que os sólitons estão ligados aos dopantes [40]. Os cálculos de Mele e Rice [5] mostram que o ligamento é forte mesmo para altas concentrações. Além disso, é possível mostrar dentro de um modelo Hückel com compressibilidade  $\sigma$  mais termos de interação eletrostática com os contra-íons dopantes e repulsão intra-sítio que, em altas concentrações, os defeitos permanecem ligados aos dopantes [41]. Em segundo lugar, além dos casos em que isto já foi comprovado, existe uma boa probabilidade de que todas as espécies de contra-íons se encontrem distribuídos desordenadamente nas

vizinhanças das cadeias, como visto na seção de Introdução.

A formação de agregados de dopantes e os respectivos sólitons é preconizada por Cohen e Glick [40], uma vez que cálculos de minimização de energia mostram que cadeias com agregados são mais estáveis que cadeias com distribuições ordenadas. O mesmo trabalho também mostra que o deslocamento dos modos vibracionais localizados observado para o poliacetileno dopado somente é compatível com a formação de agregados, em detrimento de distribuições uniformes.

Outra aproximação presente no nosso trabalho é o da geometria rígida. O cálculo do espectro eletrônico é feito para uma cadeia para a qual a energia total não foi minimizada. Como esta depende exclusivamente dos comprimentos de ligação, isto equivale a dizer que a geometria da cadeia é rígida. Por outro lado, as células básicas que usamos para construir as cadeias tiveram as suas geometrias otimizadas a nível semi-empírico.

As dificuldades para incorporar todos os efeitos que podem influir na energia total da cadeia são muitas. Nenhum trabalho que tenha se proposto a estudar a transição isolante-metal no poliacetileno permite uma minimização total da energia, incluindo a migração dos defeitos conformacionais e/ou dos íons dopantes. O que se observa na literatura em termos de minimização para altos níveis de dopagem é o relaxamento dos comprimentos de ligação para defeitos ligados aos contra-íons [5,16] ou a minimização da energia com o relaxamento completo da cadeia, dada uma configuração fixa - e ordenada - dos dopantes [17]. A minimização completa seria importante no sentido de determinar quais configurações possuem a menor energia: se as ordenadas ou as

desordenadas. Para concentrações intermediárias, como já comentamos, o único trabalho realizado neste sentido mostra que a minimização da energia leva a distribuições segregadas [40]. Além disso, apesar do número enorme de trabalhos experimentais, não foi possível ainda estabelecer ordens de grandeza para as diversas interações a que uma cadeia está sujeita.

A questão da minimização da energia ainda passa por outro ponto delicado. Para realizar uma minimização, é necessário um nível de aproximação mais sofisticado que o simples *tight-binding* que adotamos aqui. Ao incorporar todas as interações presentes no sistema de elétrons da cadeia, o número de parâmetros aumenta e além disso é preciso fazer escolhas. Por exemplo, ainda não está claramente estabelecida a importância relativa entre os termos de acoplamento elétron-fônon e correlação eletrônica [42,43].

Nosso ponto de vista é que a abordagem que adotamos ainda é a melhor daquelas utilizadas para tratar o problema da transição isolante-metal no poliacetileno. A partir de um Hamiltoniano simples, nosso trabalho mostra uma transição isolante-metal, onde supomos distribuições desordenadas de defeitos, tomamos parâmetros de química quântica e a geometria mais adequada para defeitos isolados (pois é aceito que o nível de aproximação semi-empírico fornece melhores resultados para o tratamento de uma cadeia poliênica carregada que o nível SSH utilizado nos outros trabalhos). Assim, acreditamos que algumas restrições à abordagem adotada em nosso trabalho, no tocante à minimização da energia [44] estão, no mínimo, mal fundamentadas.

Além de ser o primeiro trabalho a mostrar explicitamente uma transição isolante-metal induzida por desordem para cadeias

unidimensionais de poliacetileno, os resultados que obtivemos estão de acordo com o conjunto de dados apresentado na seção de Introdução. Ou seja, todas as propriedades metálicas observadas, tais como condutividade elétrica, susceptibilidade de Pauli, absorção óptica e termoeletricidade são explicadas pela densidade de estados não-nula conjuntamente com estados estendidos ao redor da energia de Fermi. Por outro lado, a distribuição de carga não uniforme nas cadeias desordenadas é compatível com a existência de modos vibracionais localizados cuja intensidade cresce linearmente com a dopagem.

## 5. Sumário

Em resumo, pudemos mostrar que distribuições desordenadas de defeitos conformacionais podem levar a uma transição isolante-metal no poliacetileno, desde que a desordem seja do tipo segregacional. Dentro do modelo adotado é possível termos uma cadeia com propriedades metálicas e com uma distribuição não-homogênea de carga, o que não acontece em um metal normal. Chegamos à conclusão que distribuições ordenadas de defeitos não conduzem à transição.

## NOTA

<1> O comportamento de  $\chi_p$  pode variar em função da amostra e do dopante. Embora a observação de uma transição abrupta seja observada por diferentes autores, existem dados de  $\chi_p$  vs  $y$  que mostram comportamentos diferentes. Mas uma característica é comum: a susceptibilidade é sempre maior para os valores mais altos de  $y$ .

## REFERÊNCIAS

- [1] Existe uma gama muito grande de dados de vários tipos para o poliacetileno. A primeira revisão extensiva sobre polímeros condutores, que trata também sobre o poliacetileno, é o *Handbook of Conducting Polymers*, editado por T.A. Skotheim (Marcel Dekker, New York, 1986). Revisão mais específica é *Solitons in Polyacetylene*, de S. Roth e H. Bleier, Adv. Phys. **36**, 385 (1987) e a mais recente é *Recent Advances in Highly Conductive Polyacetylene*, Adv. Phys. **41**, 509 (1992).
- [2] A.O. Patil, A.J. Heeger e F. Wudl, Chem. Rev. **88**, 183 (1988).
- [3] Y.H. Kim and A.J. Heeger, Phys. Rev. B **40**, 8393 (1989).
- [4] J.L. Brédas e G.B. Street, Acc. Chem. Res. **18**, 309 (1985).
- [5] E.J. Mele and M.J. Rice, Phys. Rev. B **23**, 5397 (1981).
- [6] W.P. Su, Sol. St. Commun. **47**, 947 (1983).
- [7] S. Kivelson e A.J. Heeger, Phys. Rev. Lett. **55**, 308 (1985).
- [8] S. Etemad, A. Pron, A.J. Heeger, A.J. MacDiarmid, E.J. Mele e M.J. Rice, Phys. Rev. B **23**, 5137 (1981).
- [9] E.J. Mele e M. Rice, Phys. Rev. Lett. **45**, 926 (1980).
- [10] D.B. Tanner, G. Doll, K. Rao, M.H. Yang, C. Ecklund, G. Arbuckle e A.G. MacDiarmid, Bull. Am. Phys. Soc. **32**, 422 (1987).
- [11] H.Y. Choi e E.J. Mele, Phys. Rev. B **34**, 8750 (1986).
- [12] J.C. Hicks, J.T. Gammel, H.Y. Choi e E.J. Mele, Synth. Met. **17**, 57 (1987).
- [13] J. Fink, N. Nucher, B. Scheerer, A. vomFelde e G. Leising, em *Electronic properties of conducting polymers*, editado por H.

- Kuzmány, M. Mehring e S. Roth (Springer-Verlag, Nova Iorque, 1987), p. 94.
- [14] S. Stafström and J.L. Brédas, *Phys. Rev. B* **38**, 4180 (1988).
- [15] R.H. Baughman, N.S. Murthy, H. Eckhardt e M. Kertesz, *Phys. Rev. B* **46**, 10515 (1992).
- [16] E.M. Conwell, H.A. Mizes e S. Jeyadev, *Phys. Rev. B* **40**, 1630 (1989).
- [17] S. Stafström, *Phys. Rev. B* **43**, 9158 (1991).
- [18] S. Pekker e A. Jánossy, *Chemistry of doping and distributions of dopants in polyacetylene*, em *Handbook of ...* citado em [1].
- [19] M.J. Winokur, Y.B. Moon, A.J. Heeger, J. Barker e D.C. Bott, *Sol. St. Commun.* **68**, 1055 (1988).
- [20] R.H. Baughman, N.S. Murthy, G.G. Miller, L.W. Shacklette e R. Metzger, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **3**, C3-53 (1983).
- [21] M. Winokur, Y.B. Moon, A.J. Heeger, J. Barker, D.C. Bott e H. Shirakawa, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2329 (1987).
- [22] R.H. Paughman, N.S. Murthy, G.G. Miller e L.W. Shacklette, *J. Chem. Phys.* **79**, 1065 (1983).
- [23] J.C.W. Chien, F. Karasz e K. Shimamura, *Macromol.* **15**, 1012 (1982).
- [24] R. Hoffmann, *J. Chem. Phys.* **39**, 1397 (1963).
- [25] E. Clementi and D.L. Raimondi, *J. Chem. Phys.* **38**, 2826 (1963).  $I_1$  possui o valor 11,4 eV e o coeficiente de Slater vale 1,568.
- [26] R.S. Mulliken, C.A. Rieke, D. Orloff e H. Orloff, *J. Chem. Phys.* **17**, 1248 (1949).
- [27] M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy, and J.J.P. Stewart, *J. Amer. Chem. Soc.* **107**, 3902 (1975).
- [28] M.J.S. Dewar and W. Thiel, *J. Amer. Chem. Soc.* **99**, 4899 (1977).
- [29] D.S. Boudreaux, R.R. Chance, J.L. Brédas, and R. Silbey, *Phys. Rev. B* **28**, 6927 (1983).
- [30] P. Dean, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 127 (1972).
- [31] J.H. Wilkinson, *The Algebraic Eigenvalue Problem* (Clarendon Press, Oxford, 1965), p. 633.
- [32] T.C. Chung, F. Moraes, J.D. Flood, and A.J. Heeger, *Phys.*

## CAPÍTULO III

---

### POLITIOFENO

#### 1. Introdução

O politiofeno (PT) apresenta um conjunto de propriedades físicas e químicas que têm sido interpretadas como uma transição isolante-metal [1]. Este polímero possui estrutura amorfa e quando puro apresenta um *gap* de 2,0-2,2 eV. A condutividade elétrica pode variar cerca de 10 ordens de grandeza em função da quantidade de dopantes [2] e pode chegar a 1000 S/cm para filmes estirados mecanicamente e dopados com iodo a altas temperaturas [3]. Kaneto *et alli* dizem que "até mesmo nas amostras altamente dopadas a condutividade elétrica termicamente ativada implica em condução não-metálica, no entanto os dados de *Electron Spin Resonance* e termoeletricidade indicam propriedades metálicas" [2]. O comportamento metálico para amostras altamente dopadas também é evidenciado por medidas da susceptibilidade de Pauli, que mostram a presença de elétrons livres [2,4,5]. Por outro lado, modos vibracionais ativos no infra-vermelho ligados à presença de

defeitos isolados persistem até os níveis mais altos de dopagem, indicando que as cadeias não são metálicas no sentido tradicional pois não possuem uma distribuição homogênea de carga [6-8]. A medida que o nível de dopagem aumenta, surgem níveis eletrônicos intra-gap atribuídos a formação de pólarons ou bipólarons, dependendo de vários fatores como tipo da amostra, nível de dopagem, técnica experimental utilizada e tamanho das cadeias. No entanto, pode-se depreender do conjunto de dados que os bipólarons são as excitações elementares mais estáveis para níveis de dopagem ( $y$ ) que variam de  $\approx 2$  mol% até a transição isolante-metal [9]. Para o PT altamente dopado existem evidências de que os portadores livres se movem nas cadeias poliméricas e que a condutividade macroscópica é limitada essencialmente pela morfologia do polímero [10].

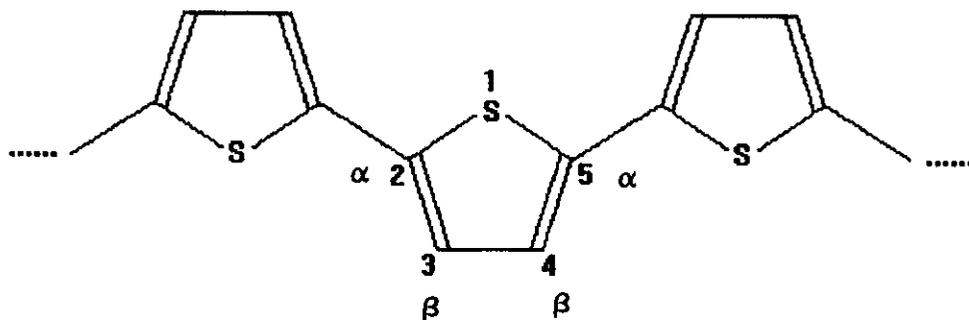


Figura 1. Uma cadeia de [poli(2,5-tienileno)].

Afora grandezas macroscópicas que conferem caráter metálico ao politiofeno altamente dopado, como condutividade elétrica e termoeletricidade, a absorção óptica e a susceptibilidade de Pauli evidenciam um comportamento de transição de fase a nível quântico.

No trabalho de Chung et alii, com filmes de PT polimerizados e dopados eletroquimicamente com  $\text{ClO}_4^-$ , o espectro de absorção

óptica do material levemente dopado mostra dois picos intra-gap em  $\approx 0,60-0,65$  e  $1,40-1,45$  eV sendo que o segundo se desloca para energias maiores a medida que  $y$  aumenta. Para  $y > 20$  mol% os dois picos se misturam e surge uma única banda larga de absorção, típica de um metal [11].

Quanto aos dados sobre a susceptibilidade magnética independente da temperatura, a susceptibilidade de Pauli, no trabalho de Kaneto *et alli* com amostras dopadas com  $\text{BF}_4^-$ , verifica-se que existe sinal de  $\chi_p$  para para  $y > 10$  mol% [2]. Já o trabalho de Chen *et alli*, para amostras dopadas com  $\text{ClO}_4^-$ , mostra valores muito baixos para  $\chi_p$  até 14 mol% [12]. Moraes *et al* obtém politiofeno na fase metálica para amostras dopadas com  $\text{AsF}_5$  a 24 mol% [4]. O trabalho que mostra a variação mais marcante para  $\chi_p$  é de Mizoguchi *et alli*, com amostras dopadas com  $\text{BF}_4^-$ , onde fica claro uma transição isolante-metal para  $y \approx 8$  mol% [5].

A partir dos dados acima pode-se deduzir que o politiofeno dopado sofre uma transição de fase do tipo isolante-metal, sendo que a  $y_c$  varia em função do tipo de amostra e dopante.

Especificamente para o PT, os trabalhos teóricos anteriores ao nosso, que calculam a estrutura eletrônica para diversas concentrações de dopagem, não mostram uma transição isolante-metal [13,14]. Estes trabalhos supõem distribuições ordenadas, ou redes, de pólarons ou bipólarons como as configurações mais estáveis. Na Ref. 14, os autores calculam a estrutura eletrônica do politiofeno tanto para a rede de pólarons como de bipólarons. Mostra-se então que os dados experimentais são coerentes com uma rede de bipólarons para concentrações intermediárias e com uma rede de

pólarons para concentrações maiores. Mas não é proposto um mecanismo para a transição de uma rede para a outra, o que enfraquece a argumentação a favor de uma rede de pólarons como sendo a configuração das cadeias de PT para o regime de alta dopagem.

Neste capítulo investigamos o comportamento do *gap*, a densidade e a extensão dos estados eletrônicos próximos à energia de Fermi do politiofeno ([poli(2,5-tienileno)]) através do estudo de cadeias onde as cargas estejam localizadas em defeitos do tipo bipólaron. Supondo que o acoplamento inter-cadeias não seja essencial para descrever as propriedades de uma cadeia, primeiramente tratamos oligômeros de tiofeno dentro da aproximação Hückel com compressibilidade  $\sigma$ . Usamos os parâmetros assim obtidos para calcular a densidade de estados e os autovetores de cadeias extensas. Esta metodologia está detalhada na seção 2. Para simular o comportamento do sistema em função da concentração de dopantes, são consideradas distribuições uniformes e não-uniformes de defeitos ao longo de uma cadeia. Como veremos na seção 3, as distribuições não-uniformes apresentam resultados que estão em melhor acordo com os dados experimentais. Veremos também que distribuições estritamente não-uniformes, as aqui chamadas ilhas de bipólarons, mostram uma nítida transição isolante-metal. Na seção 4 discutimos as implicações dos nossos resultados e na seção 5 terminamos o capítulo apresentando as principais conclusões.

Nossos resultados são válidos também para os politiofenos alquilados, desde que, no estado sólido, as cadeias alquiladas permaneçam razoavelmente planas, pois acredita-se que os grupos

alquila não modificam substancialmente a estrutura eletrônica das cadeias às quais estão ligados, a menos das rotações inter-anéis. Estas rotações podem afetar o comprimento médio de conjugação e induzir novas propriedades, como o termocromismo [15]. Além disto, os efeitos das substituições devem se fazer sentir em propriedades macroscópicas, tal como a condutividade elétrica, uma vez que os grupos alquila tendem a interferir na distância inter-cadeias.

## 2. Hamiltoniano e Metodologia

Os elementos de matriz do hamiltoniano das cadeias de politiofeno são obtidos através de cálculos de oligômeros dentro da aproximação Hückel com compressibilidade  $\sigma$ . Esta aproximação, embora otimizando a geometria a partir de funções que determinam *a priori* a relação entre os comprimentos de ligação, já foi bastante utilizada no estudo de excitações elementares em polímeros conjugados.

Uma vez obtida a matriz hamiltoniana que descreve o sistema, a análise do comportamento do *gap* em função da concentração do agente dopante para uma cadeia é feita através do cálculo recorrente da densidade de estados usando-se o *Negative Factor Counting Theorem* (NFC) [16], que já utilizamos no capítulo anterior.

Os autovetores de interesse, próximos à energia de Fermi, são analisados através do conjunto  $\{c_i\}$ , que são os coeficientes da expansão da função de onda na base de orbitais  $p_z$ , obtidos recorrentemente através do método de Iteração Inversa [17].

Para o cálculo da densidade de estados em torno da energia de

Fermi definimos o critério de computarmos somente os estados contidos num intervalo de 0,1 eV centrado na energia de Fermi.

Para o estudo dos oligômeros, o hamiltoniano adotado é:

$$H = \sum_i \{ \alpha_i |i\rangle\langle i| + \beta_{i,i\pm 1} |i\rangle\langle i\pm 1| + f(r_{i,i+1}) \} .$$

Neste modelo semi-clássico, os elétrons  $\sigma$  do politiofeno são tratados dentro da aproximação adiabática e os elétrons  $\pi$  são descritos dentro de uma aproximação do tipo Hückel. Os orbitais atômicos  $2p_z$  dos carbonos e  $3p_z$  do enxofre constituem a base de orbitais e estão associados aos *kets*  $|i\rangle$ . Os parâmetros  $\alpha_i$  do hamiltoniano são tomados como sendo iguais aos potenciais de ionização do carbono e enxofre. Tomando  $\alpha_c$  como zero de referência, temos que  $\alpha_c$  e  $\alpha_s$  valem 0,0 e -4,0 eV, respectivamente. As integrais de ressonância são dadas através de uma relação do tipo Coulson [18]:

$$\beta(r) = -A e^{-r/B} ,$$

onde  $r$  é a distância entre dois átomos vizinhos na cadeia. Nota-se que as integrais de ressonância não dependem dos ângulos de ligação nesse modelo. A partir de uma geometria inicial, permite-se a relaxação do sistema através da minimização da energia total (eletrônica + elástica), onde a energia de uma ligação  $\sigma$  é representada pela função

$$f(r) = C \beta(r) (r-r_0+B) ,$$

onde  $r_0$  é o comprimento de ligação  $\sigma$  padrão entre orbitais  $sp^2$  e  $C$

é um parâmetro de ajuste.

O formalismo acima é utilizado no cálculo da estrutura eletrônica de dois oligômeros de tiofeno com 20 anéis, pois é conhecido o fato que este tamanho de cadeia já reproduz as larguras de bandas e *gap* do polímero infinito. Para o primeiro oligômero, o cálculo é realizado com a cadeia neutra e para o segundo com duas cargas positivas na cadeia. Os parâmetros do modelo são escolhidos de modo a que a energia total seja mínima na geometria experimental de equilíbrio do polímero, e tal que o espectro  $\pi$  (de absorção de luz, por exemplo) seja o mais próximo possível do espectro experimental. Assim, os parâmetros semi-empíricos acabam incluindo efeitos como correlação e repulsão eletrônica.

Os parâmetros A, B e C são otimizados de modo a reproduzir valores conhecidos para o *gap*, a largura da última banda ocupada e geometria para uma cadeia neutra e valem 123,6 eV, 0,3776 Å e 7,814 Å<sup>-1</sup>, respectivamente. O valor de  $r_0$  é tomado como sendo o comprimento de uma ligação  $\sigma$  padrão (que aqui é diferente para ligações C-C e C-S), mas também pode ser otimizado e obtemos os valores 1,557 e 1,782 Å para as ligações C-C e C-S, respectivamente.

Para a parametrização adotada, obtivemos para um oligômero neutro de 20 anéis, uma diferença de energia HOMO-LUMO de 2,0 eV, que deve ser comparado com o *gap* experimental de  $\approx 2,1$  eV obtido através de experimentos de absorção óptica *in situ* durante a polimerização eletroquímica de bitiofeno [11]. Para a largura da última banda  $\pi$  ocupada obtivemos 2,8 eV, em muito bom acordo com o

resultado de qualidade *ab-initio* obtido pelo método *Valence Effective Hamiltonian* de  $\approx 2,5$  eV [13]. A Tabela I mostra uma comparação da geometria otimizada para o oligômero neutro com outros resultados teóricos e experimentais. Como o bitiofeno na fase gasosa não é plano, este apresenta um comprimento de ligação entre os anéis de 1,480 Å. Para o polímero no estado sólido, este comprimento certamente deve ser menor.

Tabela I. Comprimentos de ligação para o politiofeno, em angstroms.

Método	$R_{C-S}$	$R_{C\alpha-C\beta}$	$R_{C\beta-C\beta}$	$R_{C\alpha-C\alpha}$
exp. (Ref. 19) <sup>(a)</sup>	1,714	1,370	1,423	
exp. (Ref. 20) <sup>(b)</sup>	1,717	1,357	1,433	1,480
STC-3G (Ref. 13) <sup>(c)</sup>	1,721	1,346	1,444	1,480
3-21G (Ref. 21) <sup>(c)</sup>	1,811	1,341	1,444	1,441
MNDO (Ref. 14) <sup>(d)</sup>	1,701	1,383	1,443	1,444
Este trabalho <sup>(e)</sup>	1,721	1,350	1,441	1,457

<sup>(a)</sup>Dados de microondas em tiofeno; <sup>(b)</sup>Difração de elétrons em bitiofeno na fase gasosa; <sup>(c)</sup> Cálculos *Ab initio* para tetratiofeno; <sup>(d)</sup>Cálculo semi-empírico; <sup>(e)</sup>Oligômero com 20 anéis. Todos os dados se referem à conformação anti para o  $\alpha$ -(tiofeno)<sub>n</sub>.

Para o oligômero de 20 anéis com duas cargas positivas, observamos que a diferença HOMO-LUMO cai para 0,62 eV e as energias para a segunda e terceira transições são 1,43 e 2,01 eV, em bom acordo com os resultados experimentais de 0,60-0,65, 1,40-1,45 e 2,10 eV [11] para politiofeno dopado com  $(ClO_4)^-$ . Esta mudança no espectro óptico está associada a criação de um

bipólaron. A energia para a criação deste defeito conformacional é de 0,57 eV, que pode ser comparada com 0,67 eV obtido por Bertho e Jouanin [22] e 0,66 eV obtido por Brédas et al [23], também dentro do mesmo tipo de aproximação adotada por nós. A diferença de 0,1 eV pode ser atribuída ao fato de que, neste trabalho, nós deixamos o oligômero relaxar livremente enquanto que nos trabalhos citados os comprimentos de ligação são obrigados a relaxar obedecendo uma relação entre eles do tipo soma de tangentes hiperbólicas. As funções de onda dos orbitais LUMO (Fig. 2.a) e o imediatamente acima deste mostram que esses orbitais são localizados e o padrão de alternância de ligações C-C, definido como  $A r_L = (-1)^i (r_{i,i+1} - r_{i-1,i})$ , mostra que no centro da cadeia temos uma região de anéis de estrutura quinóide (Fig. 2.b).

É possível verificar que os anéis centrais em ambos os casos (oligômero neutro ou carregado) não apresentam influência das pontas. Para o caso da cadeia carregada observa-se que número pequeno de anéis centrais contém grande parte da distorção provocada pela presença da carga no sistema; a partir de uma determinada distância do centro da cadeia todos os parâmetros retornam aos valores obtidos para a cadeia neutra.

Desta maneira, a partir dos anéis centrais de ambos os casos, podemos obter os elementos de matriz para duas células: uma neutra e a outra carregada. O Hamiltoniano de uma cadeia contendo um número arbitrário de cargas pode ser construído a partir das células típicas, neutras e carregadas, que podem ser colocadas em seqüência ordenada ou aleatória.

Para o oligômero neutro, praticamente todos os anéis, com

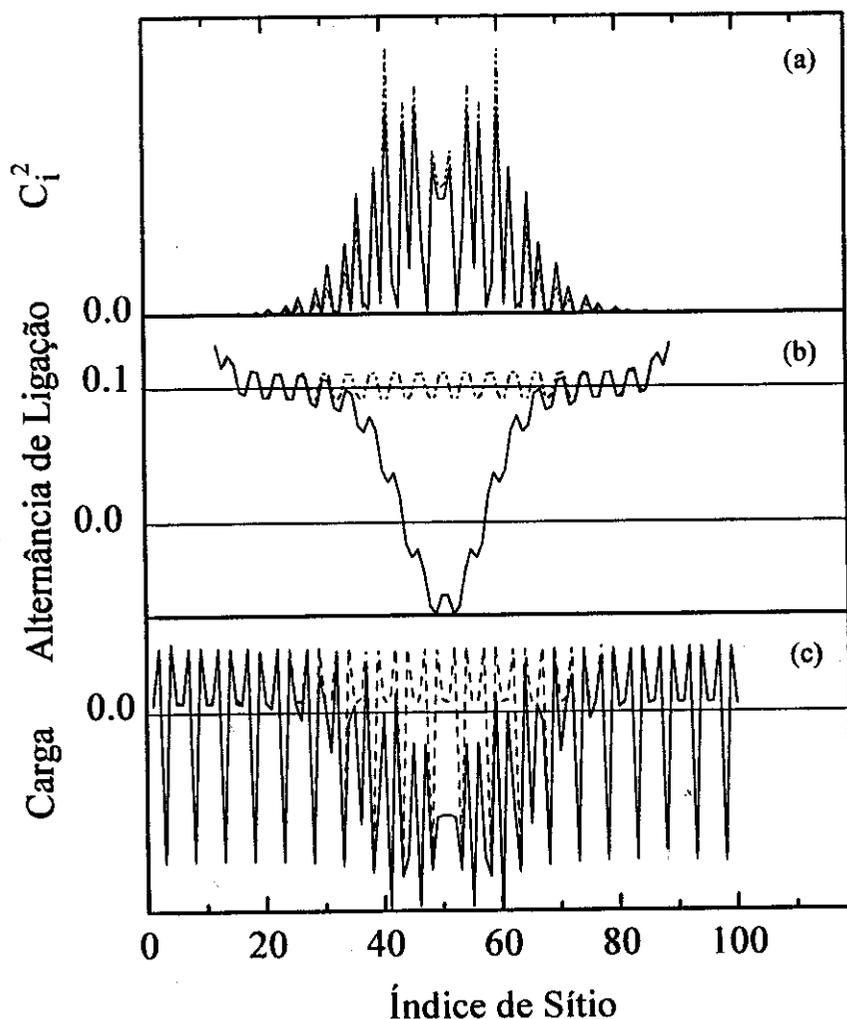


Figura 2. (a) Coeficientes de expansão da função de onda  $\{c_i^2\}$  para o primeiro nível de bipolaron: (—) cálculo Hückel exato e (--) simulação pelo NFC. (b) Padrão de alternância de ligações C-C e (c) distribuição de carga para os oligômeros neutro (--) e carregado (—), para o cálculo Hückel exato. Em (b) somente mostramos os átomos C e esta figura foi deslocada para ajustar-se às distorções provocadas pelo bipolaron em (a) e (c).

exceção dos anéis de ponta, são iguais. Assim, adotamos um tamanho de um anel para a célula neutra. Já para a célula carregada, precisamos de quatro anéis para descrever toda a região de características quinóide, como pode-se ver pela Fig. 2.b. Estes quatro anéis contém 70% da carga extra da cadeia (Fig. 2.c). Temos

também anéis específicos para as pontas das cadeias, de modo a descrever as suas distorções características.

Os resultados para um oligômero de 20 anéis com um defeito, construído com estas células para tentar reproduzir o oligômero carregado, mostram que a diferença HOMO-LUMO é de 0,67 eV, a segunda e a terceira transições se dão para 1,55 e 2,19 eV. Estes valores devem ser comparados com os valores obtidos anteriormente para o oligômero carregado: 0,62, 1,43 e 2,01 eV para a diferença HOMO-LUMO, a segunda e a terceira transições, respectivamente. Note-se o bom acordo entre os dois resultados. Na Fig. 2.a comparamos a função de onda do bipólaron para os dois oligômeros. Percebe-se que praticamente não existem diferenças entre as duas funções de onda.

Dados os bons resultados obtidos com as células básicas escolhidas, agora podemos ligar estas células de modo arbitrário e montar o hamiltoniano de uma cadeia com as características que desejarmos em termos de tamanho e número de cargas, fazendo-se a associação que para cada célula de bipólaron temos duas cargas positivas. Neste trabalho estudamos dois tipos de cadeias carregadas: (i) as células carregadas estão distribuídas de maneira uniforme ao longo da cadeia, ou seja, o número de células neutras entre células carregadas é fixo; (ii) as células carregadas estão distribuídas randomicamente sobre a cadeia (o número de células neutras entre células carregadas é arbitrário).

### 3. Resultados

Nos nossos cálculos trabalhamos com cadeias de

aproximadamente 100 anéis, onde as distorções típicas das pontas são tratadas corretamente. Supomos que a concentração de dopantes está relacionada com o número de bipólarons na base de dois dopantes para cada bipólaron.

Como resultado inicial, para uma cadeia de 98 anéis e  $y=0,0$  mol%, temos uma largura de banda total de 12,9 eV e um *gap* de 2,0 eV. A análise do autovetor do HOMO mostra que o enxofre não contribui para este autovetor, como era esperado.

As DE's obtidas para baixos valores de  $y$  mostram que os valores de energia para as transições entre a banda de valência e a banda de condução, bem como entre estas e os níveis de bipólarons, são aqueles esperados e já comentados na seção 2. Ou seja, as bandas de defeitos são muito estreitas e os valores das transições ópticas estão nas mesmas regiões de energia que para uma cadeia contendo um único defeito.

A medida que  $y$  aumenta podemos observar, tanto para distribuições ordenadas quanto não-uniformes, que o valor de energia do HOMO diminui, o que é compatível com dados experimentais que observam um afundamento da energia de Fermi para valores crescentes de  $y$  [24]. A largura das bandas de bipólarons, no entanto, é maior para as distribuições não-uniformes do que para as uniformes.

### 3.1. Dopagem Uniforme: Rede Bipolarônica

Na Fig. 3 é possível ver a evolução do *gap* para distribuições ordenadas de bipólarons. Nota-se pela figura que o valor de  $E_g$  é elevado e permanece praticamente constante, tendendo a valores

menores somente para grandes valores de  $y$ . Percebe-se que o *gap* não desaparece nem mesmo para o caso de dopagem máxima, onde não temos mais anéis de estrutura aromática intercalando-se entre dois bipólarons e  $E_g$  vale 0,23 eV. Nesta situação temos uma cadeia constituída praticamente de anéis de estrutura quinóide. Como esperado, as funções de onda para a rede são todas estendidas e, para efeito de futuras comparações, mostramos na Fig 4 o conjunto  $\{c_i^2\}$  em função do índice de átomo para o HOMO no caso  $y=25,5$  mol%, onde os picos de maior densidade de probabilidade se encontram sobre os anéis de estrutura aromática.

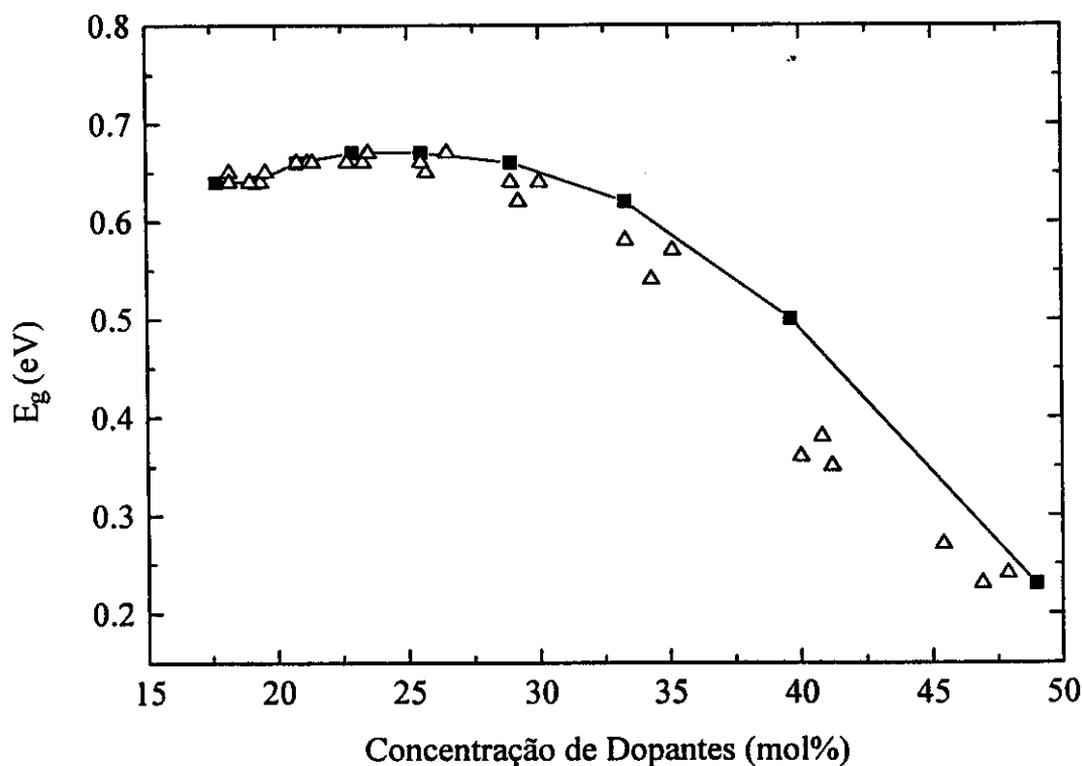


Figura 3.  $E_g$  vs.  $y$  para distribuições ordenadas (■) e levemente desordenadas (Δ).

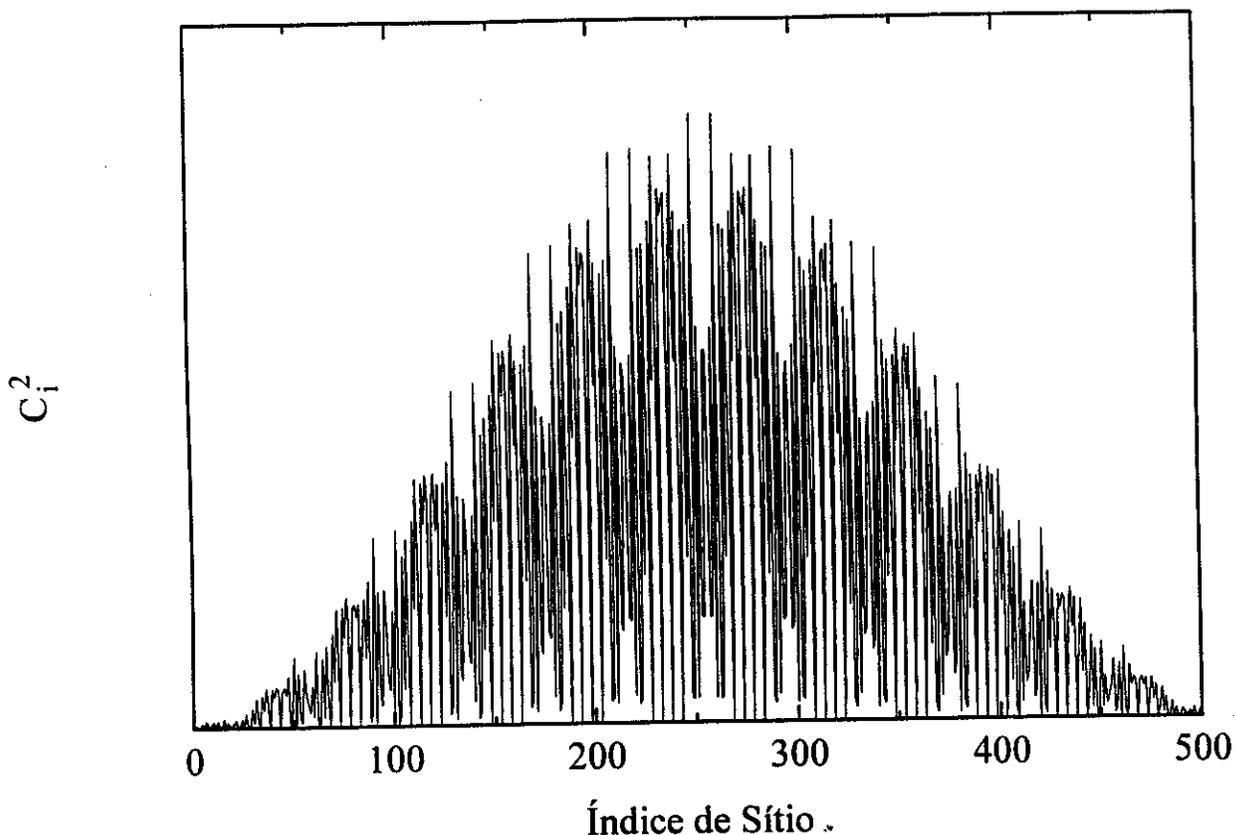


Figura 4. Coeficientes da expansão da função de onda  $\{c_i^2\}$  para o HOMO no caso  $y=25.5$  mol% para uma distribuição ordenada de bipólarons.

### 3.2. Dopagem Levemente Não-Uniforme

Com o objetivo de verificar qual o efeito de uma pequena desordem na distribuição dos bipólarons em uma rede bipolarônica, montamos cadeias onde permite-se uma pequena variação no número de células neutras entre duas células carregadas. É de se esperar que as funções de onda nestes casos ainda sejam extendidas sobre toda a cadeia. E a desordem introduzida poderia levar a uma diminuição da diferença de energia LUMO-HOMO ( $E_g$ ). Isto de fato acontece; no entanto verifica-se pela Fig. 3 que  $E_g$ , que apresenta um valor menor do que para a rede bipolarônica para  $y > 20$  mol%, ainda é muito alta para uma transição isolante-metal.

### 3.3. Dopagem Não-Uniforme: Ilhas de Bipólarons

Dadas as características amorfas ou desordenadas das amostras de politiofeno produzidas atualmente, é razoável pensarmos que existam regiões altamente dopadas em detrimento de outras fracamente dopadas. Com o intuito de estudar os efeitos da segregação, estudamos primeiramente o caso extremo onde a segregação é total. Para simular esta situação, montamos cadeias onde os defeitos conformacionais se encontram agrupados, formando configurações para as quais damos o nome de "ilhas" de bipólarons e todo o resto da cadeia é constituída de anéis aromáticos (ou neutros).

O resultado para a evolução do *gap*, bem como da DEEF, em função de  $y$  para uma cadeia contendo uma única ilha no centro de uma cadeia de 100 anéis pode ser visto na Fig. 5. Verificamos que a variação da posição da ilha dentro da cadeia não modifica os resultados. A medida que a ilha agrega mais um bipólaron, a concentração aumenta 2 mol% e nota-se que para 10 mol%, ou seja, uma ilha de 5 bipólarons, já temos ausência de *gap* conjuntamente com uma densidade de estados ao redor da energia de Fermi (DEEF) finita. Este é um resultado surpreendente se considerarmos que a rede de bipólarons com uma concentração de 48 mol% ainda apresenta um *gap* de 0,23 eV. A medida que  $y$  aumenta, percebemos que  $E_g$  permanece nula e a DEEF constante. Esta situação somente muda quando observa-se um limite de saturação para  $y$ :  $E_g$  aumenta e a DEEF volta a anular-se. Aliás, quando a ilha atinge o seu tamanho máximo, constituindo ela própria a cadeia em si, deveríamos

recuperar o resultado para a rede bipolarônica na sua concentração máxima, o que de fato acontece e temos uma  $E_g$  de 0,23 eV.

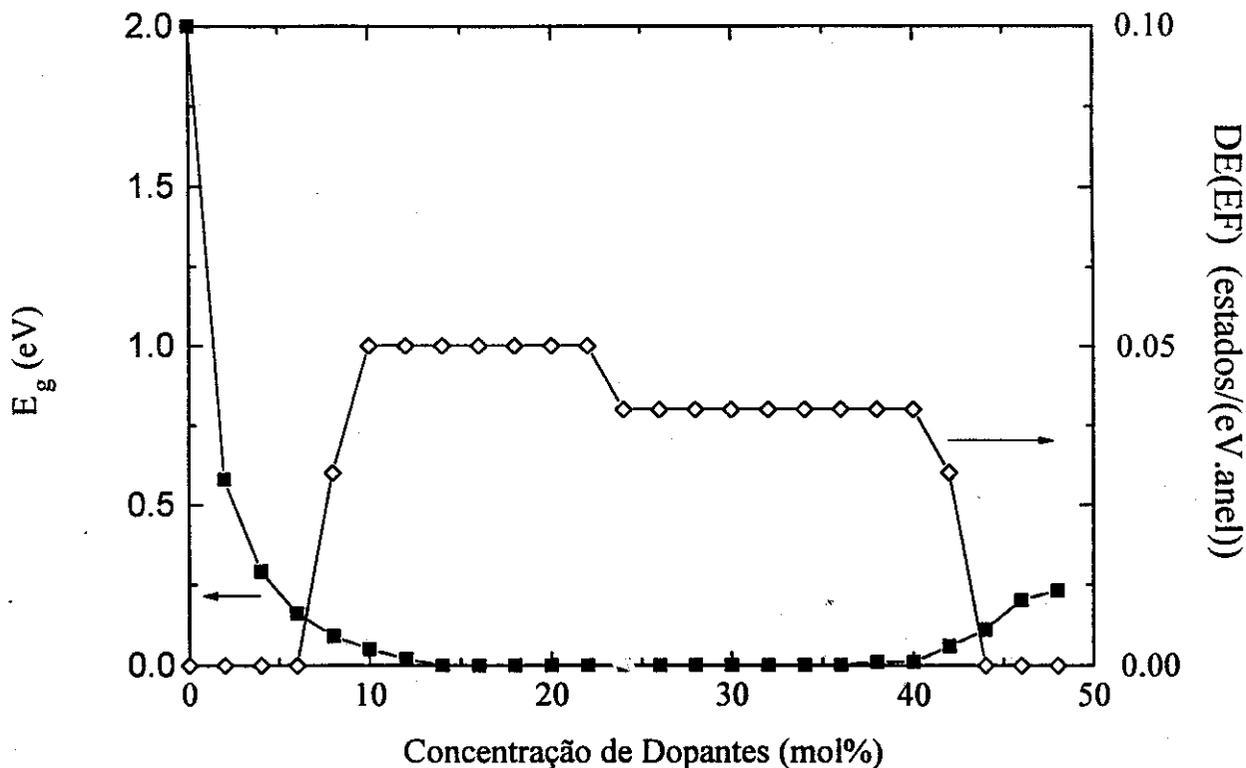


Figura 5.  $E_g$  e densidade de estados na energia de Fermi em função da concentração de dopantes para uma ilha de bipólarons. As setas indicam a escala apropriada para cada curva.

A análise dos autovetores correspondentes às energias próximas à energia de Fermi ( $E_F$ ), para qualquer valor de  $y$ , mostra que estes estados são estendidos sobre toda a cadeia. Especificamente, para os casos 16 e 26 mol% apresentamos os conjuntos  $\{c_1^2\}$  dos autovetores para o HOMO na Figura 6. Estes autovetores vizinhos à energia de Fermi apresentam uma densidade de probabilidade bem característica, com amplitudes maiores sobre as regiões aromáticas da cadeia. A medida que  $y$  aumenta, é cada vez maior a densidade na região de estrutura quinóide. Isto

explica-se pela preferência do elétron em permanecer em regiões de estrutura aromática devido a menor energia desta fase. Nota-se que este tipo de estado quântico não é periódico como aqueles obtidos para uma distribuição regular de defeitos. Porém, ela permite que o elétron se mova de uma região de alta probabilidade para outra, ou seja, o espalhamento na região quinóide possui uma grande probabilidade de transmissão.

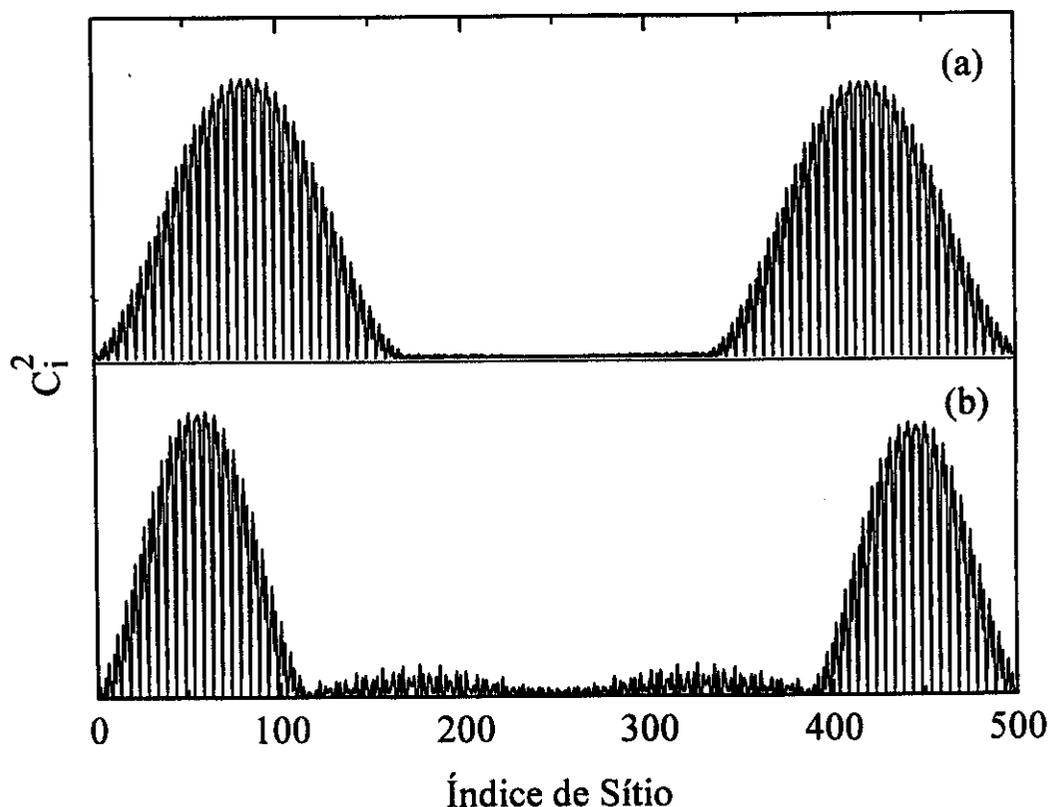


Figura 6. Coeficientes da expansão da função de onda  $\{c_i^2\}$  dos autovetores do HOMO para os casos (a) 16 mol% e (b) 26 mol% onde todos os bipólaronos estão agregados no centro da cadeia.

Para  $y$  variando de 0,0 a 24,0 mol%, apresentamos as curvas para a densidade de estados na Figura 7. Observa-se que para valores crescentes de  $y$  a curva da densidade de estados (DE) torna-se contínua na região onde outrora existia um *gap*. Outro

detalhe importante é que os níveis de defeito ao invés de se concentrarem em bandas estreitas (comportamento típico das bandas da rede bipolarônica), são bem separados em energia, formando bandas largas e bem distribuídas ao longo da região do *gap* do PT neutro. Observe-se, por exemplo, as DE's para 4 e 8 mol%, onde temos ilhas de 2 e 4 bipólarons, respectivamente. Para 2 bipólarons temos 4 níveis homogeneamente distribuídos no *gap*, em contraste com o caso  $y=39,6\text{mol}\%$  para a rede bipolarônica, onde temos 19 bipólarons intercalados por um anel aromático e a largura da banda de mais baixa energia é de 0,56 eV. Isto mostra que uma

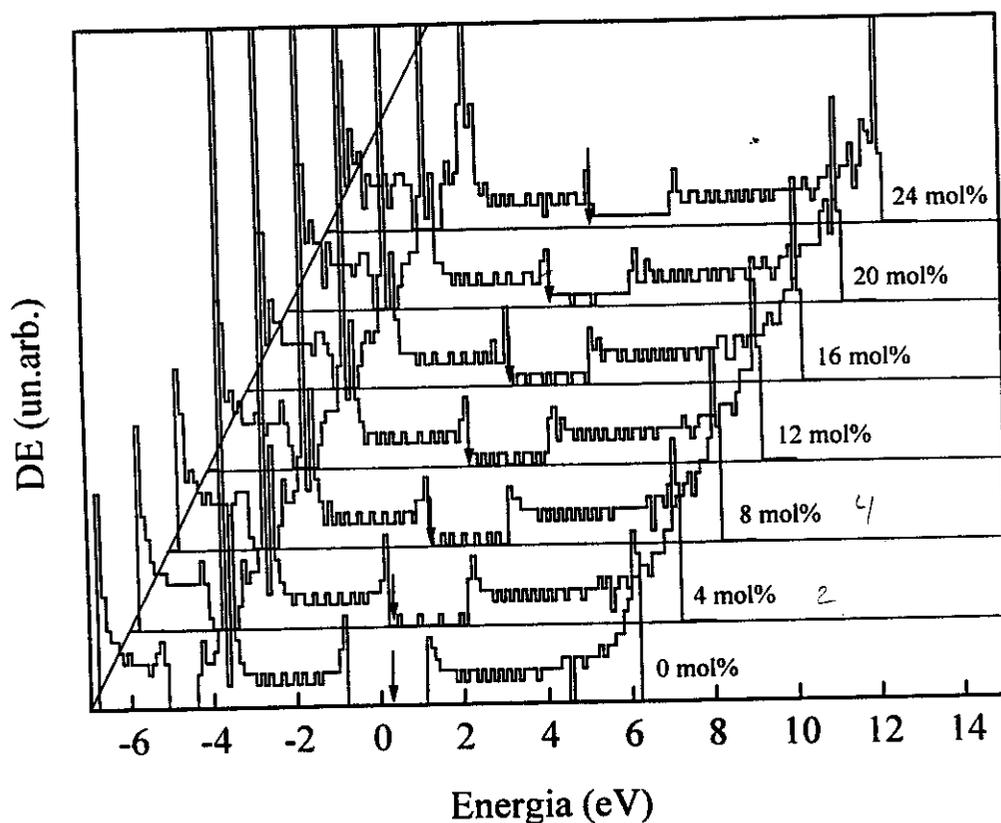


Figura 7. Histogramas da Densidade de Estados para ilhas de bipólarons nos casos (de baixo para cima): 0.0, 4.0, 8.0, 12.0, 16.0, 20.0 e 24.0 mol%. As setas indicam a posição da energia de Fermi.

interação efetiva entre os defeitos se dá somente quando estes defeitos se encontram muito próximos.

Este conjunto de resultados mostra claramente uma transição isolante-metal para o politiofeno, uma vez que temos *gap* nulo, DEEF finita, uma curva contínua para a DE e funções de onda estendidas sobre toda a cadeia.

Conclusões importantes deste estudo são: (i) o comportamento de  $E_g$  e a DEEF em função de  $y$  mostram que é necessária a coexistência de regiões razoavelmente extensas de estrutura aromática com regiões de estrutura quinóide para o desaparecimento do *gap*; (ii) fica descartada uma teoria de percolação a nível de cadeias para a explicação da transição isolante-metal. A percolação implica em duas fases de características diferentes, onde a fase predominante impõe as suas características ao material como um todo. Uma teoria de percolação a nível de cadeia para o PT implicaria em termos uma fase metálica, ou seja, *gap* nulo com estados estendidos ao redor do nível de Fermi, e uma isolante, com um *gap* na região do nível de Fermi. Neste trabalho, no entanto, mostramos que não temos uma fase tipicamente metálica, pois a fase de estrutura aromática é isolante e a outra, de estrutura quinóide, é semicondutora. Para termos um comportamento metálico a nível de estrutura eletrônica de uma cadeia temos que ter a existência conjunta destas duas fases.

#### 3.4. Dopagem Não-Uniforme: Distribuições Desordenadas de Bipólarons

Para simularmos distribuições desordenadas de bipólarons, fazemos com que o número de células neutras entre duas células de

defeito seja um número randômico. Na realidade o processo não é de todo aleatório para podermos ter um pouco de controle sobre  $y$ . O que fazemos é atribuir pesos para os números possíveis de células neutras intercalantes e o sorteio deste número então é um processo randômico.

Podemos dizer que os resultados para as distribuições desordenadas são uma mistura do que vimos para as distribuições ordenadas e ilhas. O *gap* somente desaparece quando a configuração sorteada mostra na cadeia a coexistência de pelo menos duas regiões: uma ilha de bipólarons e uma região extensa de anéis aromáticos. Na falta de uma ilha, os níveis eletrônicos de bipólarons não se separam muito em energia, formando bandas estreitas e não temos um fechamento do *gap*, como vemos na Figura 8. Como o aparecimento destas duas fases numa mesma configuração é uma questão de probabilidades, o fechamento do *gap* não possui uma relação direta com  $y$ . A Figura 8.a vem confirmar a argumentação feita para o caso de ilhas de bipólarons, onde mostra-se que a interação de curto alcance entre os defeitos é essencial para o alargamento das bandas de bipólarons.

Dados os resultados para o comportamento do *gap* em função de  $y$ , interessa-nos analisar a extensão dos estados eletrônicos ao redor do nível de Fermi somente para as configurações que apresentem pelo menos uma ilha de bipólarons. A análise destes estados leva-nos a conclusão de que as configurações que apresentam um fechamento de *gap* conjuntamente com estados estendidos exige um tamanho mínimo para a ilha de aproximadamente 7 bipólarons, o que impõe uma concentração mínima de 14 mol% para

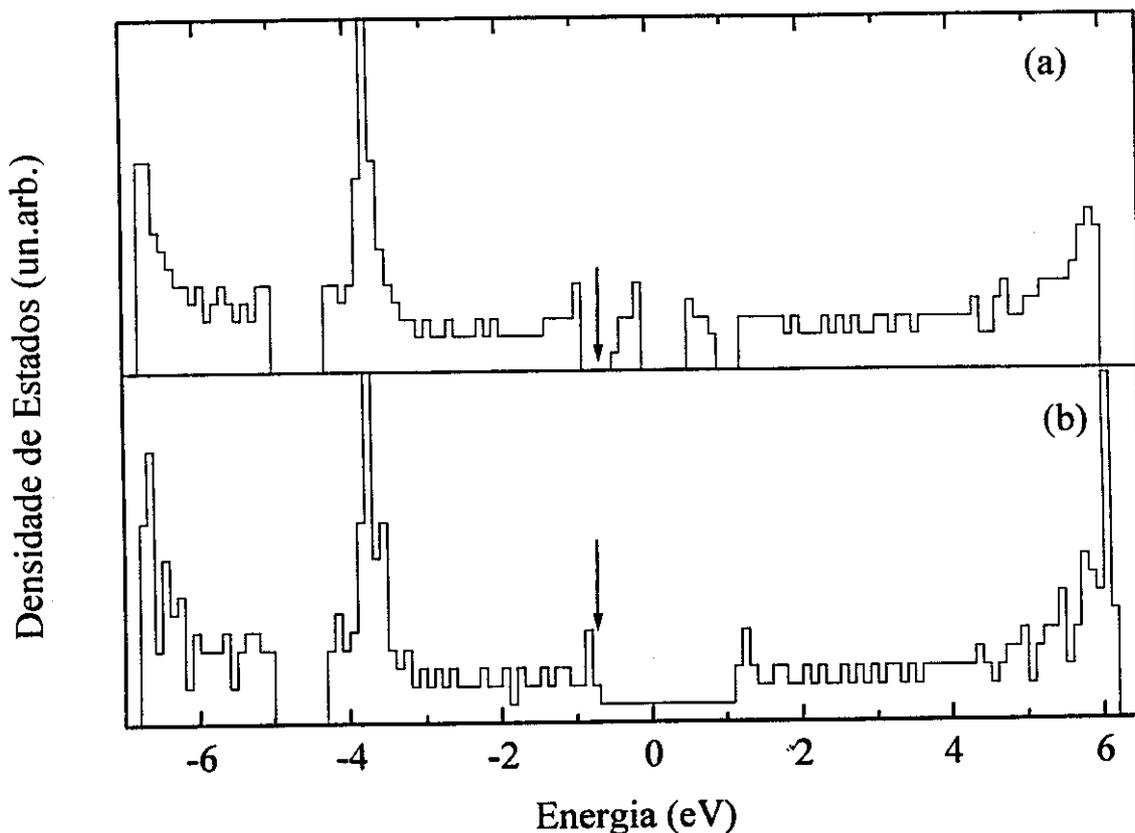


Figura 8. Histograma da Densidade de Estados para (a) uma distribuição desordenada de bipólarons numa configuração onde não temos formação de ilhas e  $y=24.0$  mol% comparada com (b) a densidade para uma cadeia com os defeitos agregados numa única ilha e mesma concentração  $y$ .

configurações desordenadas. Este tamanho é superior ao exigido no caso puro para ilhas, que é de 4 bipólarons. Além disto, é preciso, ainda, que sobrevivam regiões aromáticas com uma extensão aproximadamente superior a 6 anéis aromáticos. Como um exemplo do que acontece quando estas condições são satisfeitas, vemos na Figura 9 o autovetor para o HOMO para uma distribuição desordenada contendo uma ilha de 8 bipólarons com as regiões aromáticas todas elas possuindo uma extensão de 8 anéis ( $y = 29,4$  mol%).

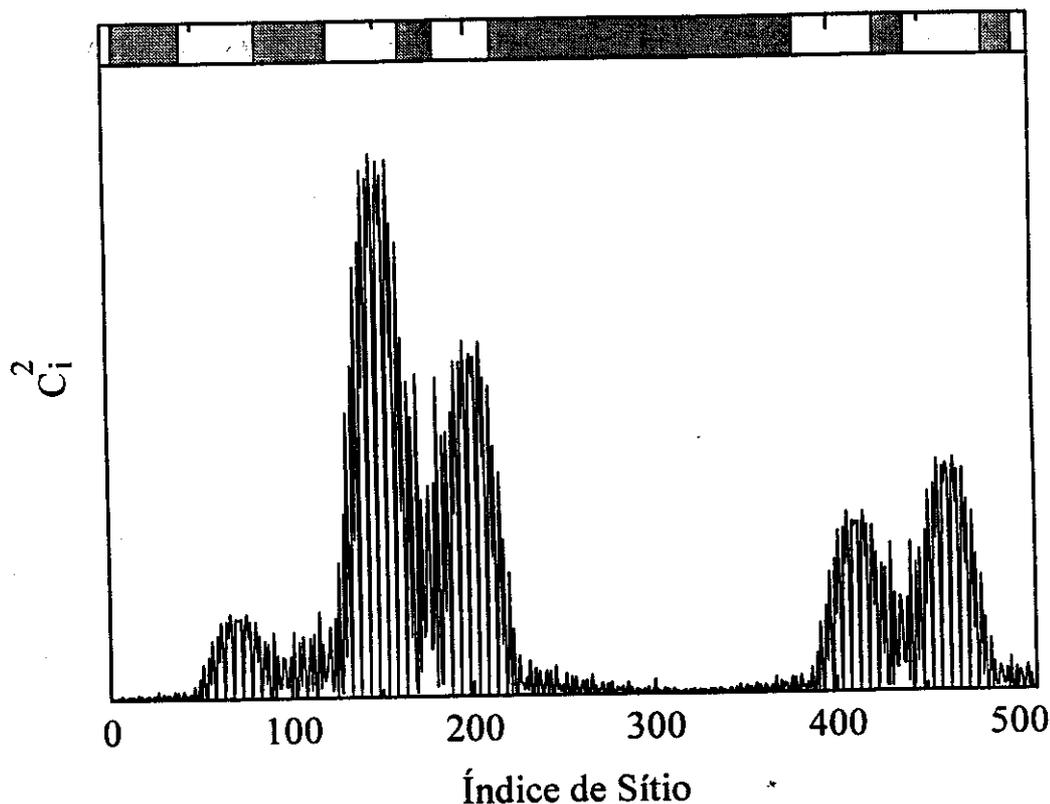


Figura 9. Coeficientes da expansão da função de onda  $\{c_i^2\}$  para o HOMO de uma configuração desordenada de bipólarons contendo uma ilha de 8 bipólarons. Na parte superior da figura mostramos uma faixa onde mapeamos as regiões de estrutura aromática e quinóide (regiões quinóide estão hachuradas).

De um modo geral, o *gap* e a DEEF apresentam um comportamento qualitativo similar ao caso das ilhas de bipólarons, que é de variação abrupta do *gap* e da DEEF quando surge uma ilha de 7 defeitos, a medida que vamos substituindo randomicamente anéis aromáticos por bipólarons. Como a cadeia contém ainda outros bipólarons espalhados, além da ilha, o valor para a concentração crítica de transição ( $y_c$ ) é sempre maior em relação a uma cadeia com segregação total, onde todos os defeitos estão agrupados em uma única ilha. Nota-se que o fechamento do *gap* não é acompanhado

automaticamente por estados estendidos, sendo necessário a existência de uma região aromática extensa.

Assim concluimos que a desordem pode ser um mecanismo de indução da transição de fase isolante-metal apenas quando ela for do tipo segregacional, ou seja, quando houver formação de ilhas na cadeia, tanto de regiões de estrutura aromática como quinóide.

#### 4. Discussão

Neste trabalho podemos classificar a estrutura das cadeias de politiofeno quanto à distribuição de bipólarons em 4 categorias: a) ordenada, onde os defeitos se distribuem periodicamente na cadeia; b) desordenada randomicamente, onde os defeitos se distribuem ao longo da cadeia sem nenhuma correlação; c) desordenada segregacional, onde os defeitos se distribuem de uma forma correlacionada de maneira a surgirem aglomerados; d) segregada, onde todos os defeitos formam uma única ilha.

Quanto à estrutura eletrônica, configura-se um estado metálico quando as seguintes condições são satisfeitas: (i) fechamento do *gap*, ou seja, DEEF não-nula; (ii) estados eletrônicos ao redor da energia de Fermi estendidos sobre toda a cadeia.

Os resultados do modelo adotado neste trabalho mostram que para o politiofeno:

a) uma distribuição ordenada de bipólarons não satisfaz nenhuma destas condições, o que é consistente com trabalhos anteriores para a rede bipolarônica [13,14];

b) a segregação total dos bipólarons em ilhas satisfaz às duas

condições para um limiar de concentração ao redor de 8 mol%;

c) distribuições desordenadas de bipólarons com segregações de fases satisfazem às duas condições, porém para valores de concentrações maiores que para o caso b).

Numa comparação entre os dois últimos mecanismos, vemos que o mecanismo b) é um mecanismo fisicamente difícil de ser obtido, pois exige que os íons dopantes se distribuam completamente unidos ao longo das cadeias enquanto o mecanismo c) é um mecanismo mais realista, pois os dopantes podem se distribuir de uma maneira mais ou menos desordenada pelas cadeias, vez por outra formando agregados. Por outro lado, se tomarmos ambos os mecanismos como prováveis, isto poderia explicar as diferenças observadas para o limiar da transição isolante-metal para as diferentes combinações de amostras e dopantes, tomando como suposição que os bipólarons ficam pregados aos dopantes. Assim, uma amostra cuja morfologia dificulta a difusão dos íons dopantes tenderia a formar aglomerados de bipólarons, tendo uma  $y_c$  ao redor de 8 mol%. Já uma amostra que apresente um grau maior de difusão poderia formar aglomerados em determinadas regiões das cadeias com os demais dopantes distribuídos aleatoriamente o que daria uma  $y_c$  entre 20 e 30 mol%, segundo nossas previsões. Surpreendente é o fato de que uma amostra que permita uma difusão perfeita, e um conseqüente arranjo periódico dos dopantes - se um outro mecanismo de correlação de dopantes não existir - não apresentará uma transição isolante-metal.

Apesar da variação de  $y_c$  em função da distribuição de bipólarons, uma característica é preservada: a variação da DEEF de

zero para um valor finito se dá de maneira abrupta. Aliás, esta é a diferença marcante deste trabalho em relação aos trabalhos teóricos precedentes para a estrutura eletrônica do politiofeno [13,14]: é a primeira vez que se observa uma transição isolante-metal dentro de um mesmo modelo. Como estes trabalhos são cálculos de bandas, novamente vemos, como já mostramos para o poliacetileno, que os modelos de distribuição ordenada de defeitos são desfavorecidos em relação a modelos de desordem, capazes de mostrar uma transição isolante-metal nestes materiais.

Uma explicação plausível para a variação abrupta da DEEF em função do tamanho da ilha pode ser baseada em argumentos de simetria. É bem conhecido que as funções de onda do HOMO e do LUMO para o PT pertencem à mesma representação irredutível do grupo de simetria pontual. Em vista deste fato, trabalhos que procuram desenhar polímeros com baixo *gap* intrínseco já previam que dificilmente um polímero derivado do PT poderia apresentar *gap* nulo ou muito pequeno pois as bandas de valência e condução interagem e evitam a sobreposição [25,26]. Outro aspecto de simetria das funções de onda é que para uma cadeia aromática de PT, o HOMO possui um caráter ligante entre os carbonos  $\alpha$  e  $\beta$  dentro de um anel e praticamente não possui nenhuma contribuição dos átomos de enxofre enquanto que para o LUMO existe um caráter ligante entre os carbonos  $\beta$  e uma contribuição significativa dos átomos de enxofre. Na cadeia quinóide estas características são invertidas, e. g., a função de onda do HOMO possui simetria similar ao LUMO da cadeia aromática. Quando uma ilha de bipólarons é formada numa cadeia aromática, as funções de onda resultantes

possuem um caráter misto e a simetria é perdida. Como resultado, existe uma contribuição bem maior dos átomos de enxofre mesmo dentro da região aromática. Em termos da energia dos últimos estados eletrônicos ocupados, esta mistura tende a desestabilizar os estados na região aromática e estabilizar os estados na região quinóide sendo que o contrário acontece com os primeiros estados desocupados. Assim, em algum ponto a separação HOMO-LUMO desaparece. No entanto, as duas regiões - aromática e quinóide - precisam ser grandes o suficiente para que a quebra de simetria não tenha um caráter local. Isto explica o que vemos na Fig. 5, onde observamos a existência de *gap* para os menores e maiores níveis de dopagem: no primeiro caso as regiões aromáticas são muito maiores que a região quinóide e o inverso acontece no segundo caso.

Em vista dos fortes resultados mostrados neste trabalho, seria de se questionar a validade do modelo e das aproximações adotadas. Podemos focalizar nossa atenção sobre dois pontos: 1) a adoção de geometria congelada no cálculo de cadeias extensas e 2) a inexistência, no hamiltoniano, de termos de repulsão eletrônica intra-cadeia e interação coulombiana entre a cadeia e sua vizinhança. A justificativa para a adoção da geometria congelada parte da suposição de que os defeitos conformacionais permanecem pregados aos dopantes e da constatação de que toda a carga em excesso em uma cadeia, e a respectiva distorção da geometria desta, se concentram numa região pequena. Quanto aos termos de repulsão eletrônica e interação coulombiana com a vizinhança da cadeia, acreditamos que os efeitos destas interações já estejam

considerados de uma forma rudimentar, uma vez que os nossos resultados com baixos valores de  $y$  para as primeiras transições ópticas reproduzem os dados experimentais de espectroscopia, como vimos anteriormente.

Finalmente, além das nossas conclusões estarem de acordo com uma ampla gama de resultados experimentais, dois resultados experimentais importantes se ajustam muito bem com nossos resultados: (i) dados de espalhamento de nêutrons a baixo ângulo em politiofeno em solução são consistentes com uma dopagem não-homogênea da cadeia e possivelmente com condensação de dopantes [27] e (ii) a persistência de modos vibracionais ativos no infra-vermelho ligados a defeitos isolados mesmo após a transição isolante-metal [6-8] depõem a favor de distribuições não-uniformes de defeitos.

## 5. Sumário

A partir de cálculos de oligômeros de politiofeno dentro da aproximação Hückel com compressibilidade  $\sigma$  obtivemos os elementos de matriz necessários para representar o hamiltoniano de uma cadeia extensa de politiofeno dopado. A obtenção da densidade de estados pelo método NFC e o cálculo recorrente dos autovetores de interesse permitiram concluir que: i) a rede bipolarônica não mostra uma DEEF finita para qualquer nível de dopagem; ii) a formação de ilhas de bipólarons leva a uma transição para o estado metálico para  $y$  da ordem de 8 mol%; iii) a desordem segregacional também leva o sistema a uma transição isolante-metal, para níveis de dopagem tipicamente entre 20 e 30 mol%.

## REFERÊNCIAS

- [1] Uma ampla revisão sobre o politiofeno é o artigo de J. Roncali, *Chem. Rev.* **92**, 711 (1992).
- [2] K. Kaneto, S. Hayashi, S. Ura e K. Yoshino, *J. Phys. Soc. Jap.* **64**, 1146 (1985).
- [3] M. Satoh, K. Imanishi, Y. Yasuda, R. Tsushima, H. Yamsaki e S. Aoki, *Synth. Met.* **30**, 33 (1989).
- [4] F. Moraes, D. Davidov, M. Kobayashi, T.C. Chung, J. Chen, A.J. Heeger e F. Wudl, *Synth. Met.* **10**, 169 (1985).
- [5] K. Mizoguchi, K. Misoo, K. Kume, k. Kaneto, T. Shirashai e K. Yoshino, *Synth. Met.* **18**, 195 (1987).
- [6] W. Hayes, F.L. Pratt, K. S. Wong, K. Kaneto e Y. Yoshino. *J. Phys. C* **18**, L555 (1985).
- [7] Y.S. Kim, S. Hotta e A.J. Heeger, *Phys. Rev. B* **36**, 7486 (1987).
- [8] S. Hasegawa, K. Kamiya, J. Tanaka e M. Tanaka, *Synth. Met.* **18**, 225 (1987).
- [9] O artigo de E.M. Conwell e H.A. Mizes, *Phys. Rev. B* **44**, 937 (1991), traz uma ampla discussão com várias referências sobre dados a favor da estabilidade dos bipólarons.
- [10] G. Tourillon, D. Gourier, P. Garnier e D. Vivien, *J. Phys. Chem.* **88**, 1049 (1984).
- [11] T.C. Chung, J.H. Kaufman, A.J. Heeger e F. Wudl, *Phys. Rev. B* **30**, 702 (1984).
- [12] J. Chen, A.J. Heeger e F. Wudl, *Sol. St. Commun.* **58**, 251 (1986).
- [13] J.L. Brédas, B. Themans, J.G. Fripiat, J.M. Andre e R.R. Chance, *Phys. Rev. B* **29**, 6761 (1984).
- [14] S. Stafström e J.L. Brédas, *Phys. Rev. B* **38**, 4180 (1988).
- [15] D.A. dos Santos, D.S. Galvão, B. Laks e M.C. dos Santos, *Chem. Phys. Lett.* **184**, 579 (1991).
- [16] P. Dean, *Rev. Mod. Phys.* **44**, 127 (1972).
- [17] J.H. Wilkinson, *The algebraic eigenvalue problem* (Clarendon, Oxford, 1965), p. 633.
- [18] L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*

- (Benjamin, New York, 1966), pg. 141.
- [19] B. Bak, D. Christhonsen, W.B. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. Kastrup-Andersen e M. Schottländer, *J. Mol. Spec.* **9**, 124 (1962).
- [20] A. Almenningen, O. Bastiansen e P. Svendsås, *Acta Chem. Scand.* **12**, 1671 (1958).
- [21] J.L. Brédas e A.J. Heeger, *Macromol.* **23**, 1150 (1990).
- [22] D. Bertho e C. Jouanin, *Phys. Rev. B*, **35**, 626 (1987).
- [23] J.L. Brédas, F. Wudl e A.J. Heeger, *Sol. St. Commun.* **63**, 577 (1987).
- [24] M. Lögdlund, R. Lazzaroni, S. Stafström, W.R. Salaneck e J.L. Brédas, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1841 (1989).
- [25] J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **82**, 3808 (1985).
- [26] J.W. Mintmire, C.T. White e M.L. Elert, *Synth. Met.* **25**, 109 (1988).
- [27] J.P. Aimé em *Conjugated Polymers: The Novel Science and Technology of Highly Conducting and Nonlinear Optically Active Materials*, J.L. Brédas e R. Silbey (eds.) (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1991), pg. 229.

## CAPÍTULO IV

---

### POLIANILINAS

#### 1. Introdução

Polianilina é um nome genérico para uma família de compostos pseudo-lineares onde átomos de nitrogênio conectam anéis de caráter benzenóide ou quinóide (Fig. 1.a). Leucoesmeraldina, esmeraldina e pernigranilina são os nomes que recebem as polianilinas (PANs) quando completamente reduzida, 50% reduzida e completamente oxidada, respectivamente. A esmeraldina é a forma mais condutiva e somente nos últimos anos tem sido possível obter amostras estáveis de pernigranilina [1].

A esmeraldina apresenta um enorme aumento na condutividade elétrica ( $\sigma$ ) (de  $10^{-11}$  até  $10$  S.cm<sup>-1</sup>) [2,3] via tratamento ácido (protonação), oxidação eletroquímica ou ambos, com uma transição para um regime metálico. A susceptibilidade de Pauli ( $\chi_p$ ) possui uma dependência linear, de acordo com os autores, com o nível de protonação [4,5] e a absorção óptica e a termoeletricidade tem um caráter metálico para amostras de esmeraldina completamente protonadas [5-7]. A dependência da condutividade em função da

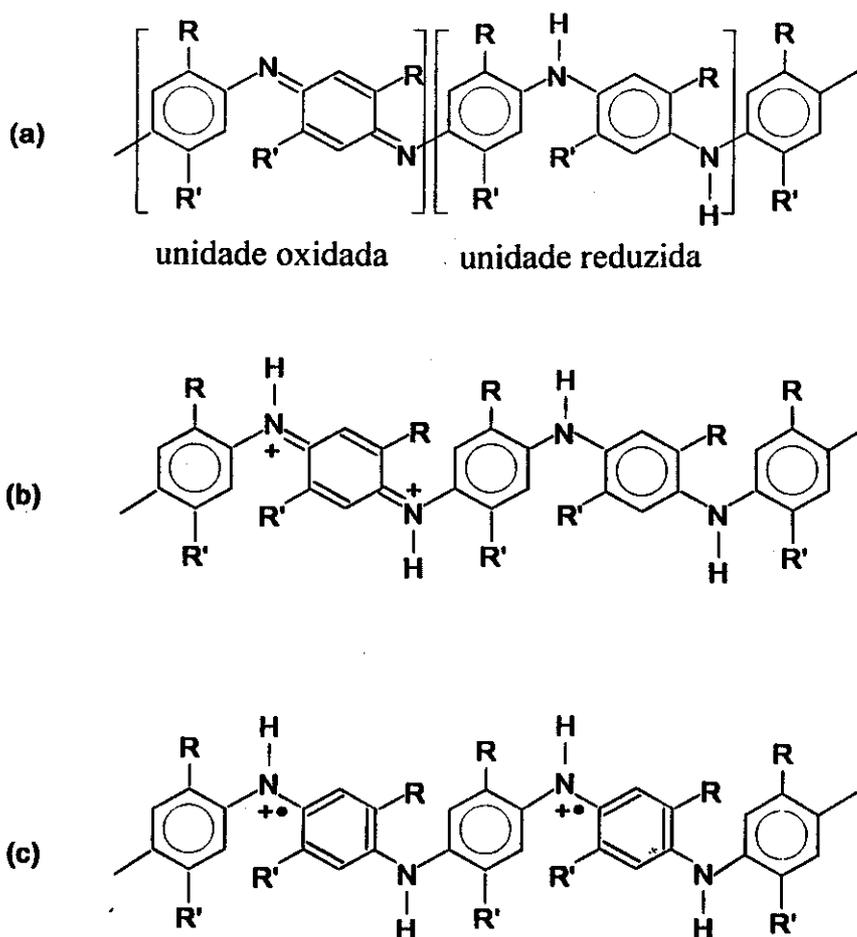


Figura 1. (a) Unidades oxidada e reduzida de cadeias de polianilina. PAN:  $R=R'=H$ ; PMA:  $R=CH_3$  e  $R'=H$ ; PDMA:  $R=R'=CH_3$ ; PMOA:  $R=OCH_3$  e  $R'=H$ ; PDMOA:  $R=R'=OCH_3$ . Defeitos topológicos: estrutura de (b) um bipólaron e de (c) dois pólarons.

temperatura é um forte indício de que existem regiões metálicas embebidas por regiões isolantes [6,8].

Os dados sobre a susceptibilidade de Pauli para a esmeraldina protonada (EP) são de fato muito interessantes. As primeiras medidas de  $\chi_p$  em função do nível de protonação  $y$  [4,5], mostram que até 25% (para um máximo de  $\approx 50\%$ ) não se pode considerar  $\chi_p$  como nulo. A partir deste valor,  $\chi_p$  aumenta rapidamente e estabiliza-se. Não fosse pelo valor não-nulo de  $\chi_p$  para  $y < 25\%$ , poderíamos dizer que observa-se uma verdadeira transição

isolante-metal, similar àquela observada para o poliacetileno dopado com sódio [9]. Daí os autores reputarem tal comportamento de  $\chi_p$  como sendo "linear". No entanto, dependendo da amostra, é possível observar-se uma curva de  $\chi_p$  vs  $y$  típica de uma transição isolante-metal para  $y \approx 25\%$ , com  $\chi_p$  quase nulo para  $y < 25\%$  [10]. A forma da curva de  $\chi_p$  vs  $y$  é importante para a compreensão dos fenômenos que ocorrem nas cadeias sob dopagem, como já vimos nos capítulos anteriores.

A protonação dos nitrogênios imina é o mecanismo envolvido na drástica mudança das propriedades eletrônicas na esmeraldina, de isolante para metal.

Atualmente é aceito que a protonação distorce localmente as ligações químicas na cadeia de forma a confinar a carga positiva em excesso. Estas distorções são conhecidas como pólarons e bipólarons (Figuras 1.b,1.c) e o papel desempenhado por estes defeitos nos mecanismos de condução ainda é uma questão aberta e polêmica.

Observa-se que os bipólarons são os defeitos mais estáveis em tetrâmeros de esmeraldina dopada [11]. Entretanto, alguns autores tem sugerido que possa ocorrer a dissociação do bipólaron em dois pólarons em cadeias maiores. Amostras de esmeraldina protonada apresentam transições ópticas que estariam de acordo com previsões teóricas para uma rede de pólarons e em desacordo com uma rede de bipólarons [12]. Por outro lado, dados de EPR são favoráveis à estabilidade dos bipólarons [13,14]. De fato, a decisão experimental sobre esta questão parece ser bastante dependente da amostra [15]. Alguns estudos teóricos são favoráveis ao modelo da

rede de pólarons [12], outros concluem pela formação de bipólarons [16].

Se admitirmos, entretanto, a existência de uma distribuição regular de defeitos nas cadeias de polianilina, bipólarons resultam numa densidade de estados típica de um semiconductor, enquanto que os pólarons levam a uma estrutura típica de um metal. Por este motivo, a rede polarônica tem sido intensivamente citada para interpretar a presença da susceptibilidade de Pauli em amostras de EP. Para poder explicar a variação observada em  $\chi_p$ , propõe-se uma transição de rede bipolarônica para uma rede polarônica [4]. Por outro lado, uma distribuição desordenada de bipólarons também pode produzir uma estrutura metálica, como mostrado por Galvão *et alii* [17]. Este trabalho mostrou que uma distribuição desordenada de bipólarons apresenta uma densidade de estados não-nula bem como estados estendidos ao redor da energia de Fermi, resultado este apoiado por experimento que mostra não ser possível existir rede periódica na EP [14].

O *Random Dimer Model* (RDM) oferece uma explicação para a presença de estados estendidos nas polianilinas [18,19]. A origem precisa destes estados foi explicada dentro de um modelo com hamiltoniano tipo *tight-binding*, onde se considera desordem diagonal e não-diagonal.

Com a condição de que um defeito deve possuir a forma de um dímero e que este dímero possua simetria interna, as seguintes propriedades foram demonstradas para uma cadeia monoatômica contendo  $N$  sítios: (i) quando um único defeito está presente, teremos espalhamento ressonante para alguns estados de Bloch; (ii)

existirão sempre  $N^{1/2}$  estados eletrônicos estendidos, para algum intervalo de energia, quando uma concentração arbitrária de defeitos estiver randômica ou ordenadamente distribuída pela cadeia. Para desordem diagonal, e.g., a ressonância é permitida para  $|\epsilon_a - \epsilon_b / 2V| \leq 1$ , onde  $\epsilon_a$  e  $\epsilon_b$  são as energias atômicas de sítio para os átomos que compõem a cadeia e o defeito, respectivamente, e  $V$  é a energia de interação inter-sítio.

Idealmente, bipólarons em polianilinas podem ser renormalizados a um dímero. Phillips e Wu [20] calcularam o coeficiente de reflexão para as polianilinas usando os mesmos parâmetros eletrônicos que Galvão *et alli* [17] e encontraram uma energia de ressonância em bom acordo com os cálculos deste trabalho. Ou seja, a energia de ressonância calculada pelo RDM coincide aproximadamente com a energia de Fermi dos cálculos de estrutura eletrônica. Isto implica que o RDM prevê estados estendidos ao redor da energia de Fermi.

Por outro lado, a exigência do RDM de que os dímeros devem possuir simetria interna esbarra em dificuldades quando se trata de analisar os dados experimentais para as amostras reais, onde se imagina que os dímeros não sejam efetivamente simétricos, bem como para as polianilinas substituídas. As PANs-S são polianilinas nas quais se faz a substituição de átomos de hidrogênio que estão ligados aos átomos de carbono por grupos tais como  $\text{CH}_3$  e  $\text{OCH}_3$ , por exemplo (Fig. 1.a). Dependendo do tipo de substituição nos monômeros, o bipólaron pode se tornar um defeito assimétrico. Por outro lado, independentemente da substituição, as PANs-S apresentam praticamente os mesmos fenômenos físicos que a PAN

quando protonada. Por exemplo, verifica-se um aumento de várias ordens de grandeza na condutividade através de protonação [21-24]. Algumas vezes os valores de condutividade para protonação máxima não igualam aqueles obtidos para a PAN, devido à maior separação inter-cadeias que existe nas PANs-S, dada a existência dos grupos que também, eventualmente, provocam rotações entre os anéis, diminuindo assim o comprimento de conjugação das cadeias. Mas, como algumas PANs-S são bastante solúveis, espera-se que com melhores técnicas de processamento, o empacotamento das cadeias possa ser melhorado e o material passe a apresentar altas condutividades [25].

Imagina-se que dificilmente nas amostras reais de PAN, os bipólarons possam ser considerados exatamente como defeitos simétricos. Isto nos leva então a efetuar um estudo sobre as PANs-S para verificar se, teoricamente, é possível uma transição isolante-metal induzida por protonação para cadeias com defeitos de conjugação assimétricos. As PANs-S aqui estudadas são a poli(2-metilanilina) (PMA), poli(2,5-dimetilanilina) (PDMA), poli(2-metoxianilina) (PMOA) e poli(2,5-dimetoxianilina) (PDMOA) (Fig. 1.a).

As polianilinas são também os compostos protótipos para uma outra discussão fundamental nesta área, qual seja, a existência de um metal estritamente quase-unidimensional. Uma cadeia de um polímero condutor não é um sistema rigorosamente unidimensional. Neste sentido, dizemos que estas cadeias são quase-unidimensionais. Por sua vez, até recentemente não havia meios de verificar se as propriedades metálicas dos polímeros

condutores provinham de cadeias metálicas ou se este fenômeno seria de origem tridimensional, resultado das ligações de cadeias que, isoladas, não seriam metálicas.

Estudando amostras sólidas, Wang *et alli* [8] sustentam que o fenômeno é tridimensional, decorrente da existência de filamentos metálicos compostos de cadeias de polianilina embebidos em regiões isolantes do mesmo material. Por outro lado, Mizoguchi *et alli* [26] reúnem evidências fortes para o que acreditam ser a prova de que as próprias cadeias de PAN são metálicas. Concordando com este último resultado, temos um trabalho em soluções de polianilina protonada, de Cao e Heeger [27], onde os autores mostram que as soluções apresentam susceptibilidade de Pauli. Este resultado parece indicar inequivocamente que, pelo menos para a PAN, é possível termos cadeias quase-unidimensionais metálicas.

Os casos estudados nos capítulos anteriores, poliacetileno e politiofeno, constituem sistemas em que o processo de dopagem altera o número de elétrons  $\pi$  das cadeias. Embora esse não seja o caso para as polianilinas (ocorre transferência de prótons ao invés de elétrons) consideramos de grande interesse a aplicação do mesmo tipo de mecanismo de desordem segregacional para verificar de que forma evolui a estrutura eletrônica em função do grau de protonação. Em caso de resultado positivo, a desordem segregacional poderia eventualmente ser postulada como um possível fenômeno geral de indução da transição isolante-metal para os polímeros condutores. Para esta verificação, temos que realçar que as PANs são sem dúvida o melhor sistema para testar o modelo da desordem segregacional, por vários fatores: a geometria do defeito

conformacional é razoavelmente bem definida, a aproximação Hückel Simples (ou *tight-binding*) aplica-se bem pois não há variação no número de elétrons no sistema sob protonação e dispomos de um conjunto adequado de parâmetros [28], já adotada por Galvão *et alli* [17] e Dücker *et alli* [29] em seus trabalhos com polianilina.

O objetivo deste capítulo é múltiplo, pois busca respostas para três questões: (i) o efeito das substituições, (ii) a importância da simetria interna dos defeitos conformacionais dentro da teoria do *Random Dimer Model*, e (iii) o papel da desordem segregacional sobre a estrutura eletrônica das polianilinas.

Na seção seguinte, mostramos o Hamiltoniano adotado e a metodologia de obtenção dos resultados para a estrutura eletrônica bem como do coeficiente de reflexão, para efeito de comparação com o RDM. Na seção 3, apresentamos os resultados e nas demais seções temos a discussão e um sumário.

## 2. Hamiltoniano e Metodologia

Dado que o número de elétrons não varia sob o efeito da protonação, adotamos a aproximação Hückel Simples para tratar os elétrons  $\pi$  das cadeias de PAN e PAN-S, sem dúvida, a aproximação mais simples que podemos ter. Nesta aproximação o Hamiltoniano é dado por:

$$H = \sum_i \alpha_i |i\rangle\langle i| + \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \beta_{ij} |i\rangle\langle j|$$

onde considera-se as interações somente entre os primeiros

vizinhos e os elementos de matriz são tomados da bem conhecida parametrização de Streitwieser [28] (ver Tabela I). De acordo com esta parametrização, os carbonos ligados a heteroátomos possuem uma alteração em sua energia de sítio, chamado de efeito indutivo. Assim, todos os carbonos ligados aos nitrogênios possuem sua energia de sítio dada por  $\alpha'_c = \alpha_c + 0,1\alpha_N$ , onde  $\alpha_N$  é a energia de sítio do átomo de nitrogênio ligado ao átomo de carbono.

Tabela I. Parâmetros Hückel para as polianilinas e polianilinas substituídas, em unidades de  $\beta_0 = 2,5$  eV.

Sítio	$\alpha$	Ligação	$\beta$
C: C-NH	-0,15	$C_\alpha - C_\beta^{(a)}$	-0,90
C: C-N=	-0,05	$C_\beta - C_\beta^{(a)}$	-1,10
C: C-NH <sup>+</sup> =	-0,20	$C_\alpha - C_\beta^{(b)}$	-0,90
C: C-CH <sub>3</sub>	0,50	$C_\beta - C_\beta^{(b)}$	-1,00
C: C-O-CH <sub>3</sub>	-0,10	C-NH	-0,80
C: outros	0,00	C-N=	-0,80
N: -NH-	-1,50	C-NH <sup>+</sup> =	-0,80
N: -N=	-0,50	C=N-	-1,00
N: -NH <sup>+</sup> =	-2,00	C=NH <sup>+</sup> -	-1,00
O: O-CH <sub>3</sub>	-2,00	C-O	-0,80

(a) anéis de estrutura quinóide.

(b) anéis benzenóides.

Dentro desta aproximação Hückel Simples, a melhor maneira de incorporar o efeito de um grupo metil ligado a um carbono de um anel, é incluir um efeito indutivo deste grupo sobre o carbono ao qual se encontra ligado:  $\alpha'_c = \alpha_c + 0,5\beta_0$ , onde  $\beta_0 = 2,5$  eV. Assim, não existe uma variação no número de elétrons  $\pi$  numa cadeia de PAN quando das substituições com o grupo metil. Já para a substituição

com um grupo metoxi, consideramos somente o oxigênio ligado à cadeia, contendo um par isolado e assim contribuindo com 2 elétrons para a estrutura  $\pi$  do polímero. Ocorrerá também um efeito indutivo do oxigênio sobre o carbono ao qual está ligado. Os parâmetros adotados também se encontram na Tabela I.

Com esta parametrização, a partir do cálculo da densidade de estados para a leucoesmeraldina, observamos que o *gap* é de 3,2 eV, que pode ser comparado com o valor experimental de 3,3 eV [25]. A esmeraldina ordenada e a pernigranilina apresentam uma DE de um semicondutor com *gaps* de 1,2 e 1,0 eV, respectivamente. A esmeraldina desordenada, onde os anéis de estrutura quinóide estão distribuídos randomicamente ao longo das cadeias, apresenta uma densidade de estados similar ao caso ordenado. O tamanho das cadeias em todo este capítulo foi fixado em aproximadamente 100 anéis.

Em todos os nossos cálculos trabalharemos a partir de uma cadeia de esmeraldina - PAN ou PAN-S - onde as unidades oxidadas podem estar distribuídas ordenada ou desordenadamente pela cadeia. Sabe-se experimentalmente que a proporção de anéis de estrutura quinóide é de 25%, porém não se pode afirmar com certeza qual a forma como eles estão distribuídos [30]. A partir daí simulamos a protonação, supondo que esta ocorre simultaneamente nos dois nitrogênios imina da unidade oxidada (bipólaron, Fig. 1.b). O nível de protonação  $y$  é definido como a razão entre o número de nitrogênios protonados e o número total de nitrogênios na cadeia. Para a forma esmeraldina das polianilinas em geral,  $0 \leq y \leq 0,5$ .

Nos cálculos de estrutura eletrônica, para a obtenção da

densidade de estados, como nos capítulos anteriores, utilizamos o método *Negative Factor Counting* (NFC) [31] e para o cálculo dos autovetores, continuamos usando o método recorrente Iteração Inversa [32]. Porém, dado o maior tamanho da célula unitária (até 9 átomos no caso da PDMOA), optamos por utilizar a forma matricial do NFC [33] (ver Apêndice).

Com o intuito de observarmos se é possível espalhamento ressonante nas PANs-S, fizemos o cálculo do coeficiente de reflexão para um único defeito (bipólaron) que é colocado no centro de uma cadeia de leucoesmeraldina infinita. Aplicando a técnica de renormalização, cada monômero de leucoesmeraldina é reduzido a um único átomo A, enquanto que o defeito é reduzido a um dímero simétrico BB no caso da PAN e assimétrico BC no caso das PANs-S. As Figuras 2.a e 2.b ilustram a situação no caso da PMA, onde o defeito é assimétrico.

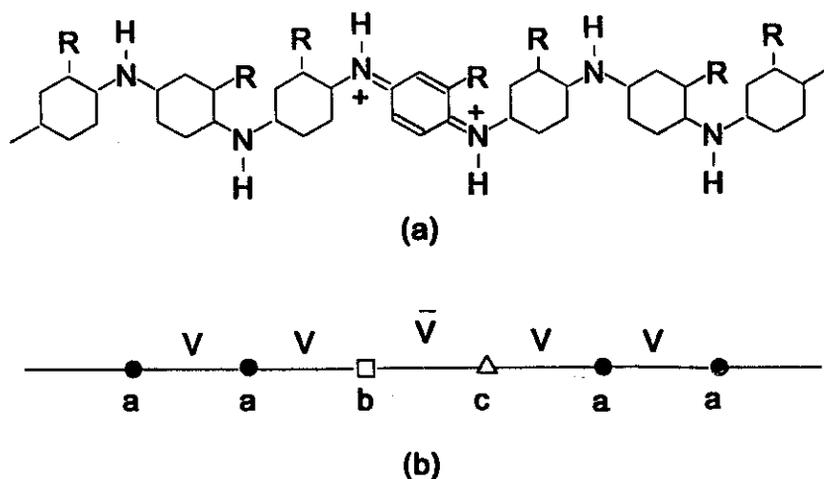


Figura 2. (a) Parâmetros Hückel. (b) Cadeia de PMA completamente reduzida com um bipólaron e (c) renormalização à uma cadeia monoatômica com um dímero não-simétrico.

### 3. Resultados

#### 3.1. Cálculos de Estrutura Eletrônica

### 3.1.1. A Transição Isolante-Metal nas Polianilinas Substituídas

Dentro desta seção, o nosso objetivo é observar a existência de uma transição isolante-metal nas PAN-S, a partir da análise da densidade de estados e da extensão dos estados eletrônicos ao redor da energia de Fermi. Para isto estudaremos somente a forma mais condutora das polianilinas que é a esmeraldina protonada, tanto para a PAN como para as PAN-S. A PAN será analisada para servir como padrão de comparação, mesmo porque já está provado para este polímero que somente distribuições desordenadas levam a uma transição [17].

Outro procedimento nosso será o de não mostrar os resultados referentes às polianilinas substituídas com os grupos metoxi, PMOA e PDMOA, uma vez que não diferem significativamente daqueles obtidos para a PMA e PDMA. Por sua vez, a inclusão destes polímeros em nossos estudos se justifica pelo fato de que não sabíamos qual o efeito que uma substituição que altera o número de elétrons do sistema  $\pi$  pode ter. Como pudemos observar, não houve alteração significativa nos resultados finais, em termos de transição.

A Figura 3 vem confirmar o caráter não-condutor da esmeraldina ordenada nas polianilinas, pois vemos que PAN, PMA e PDMA possuem *gaps* ao redor da energia de Fermi, todos da ordem de 1,0 eV. Como já comentamos anteriormente, a desordem na esmeraldina apenas diminui ligeiramente o valor da diferença de energia LUMO-HOMO ( $E_g$ ). A protonação de todos os nitrogênios imina destas cadeias,  $y = 50\%$ , ou seja, protonação máxima, leva a materiais semicondutores, Figura 4, todos com  $E_g$  ligeiramente

maior que 0,1 eV ( $\approx 4kT$  à temperatura ambiente). Vemos então que a protonação ordenada não induz uma transição isolante-metal nas polianilinas.

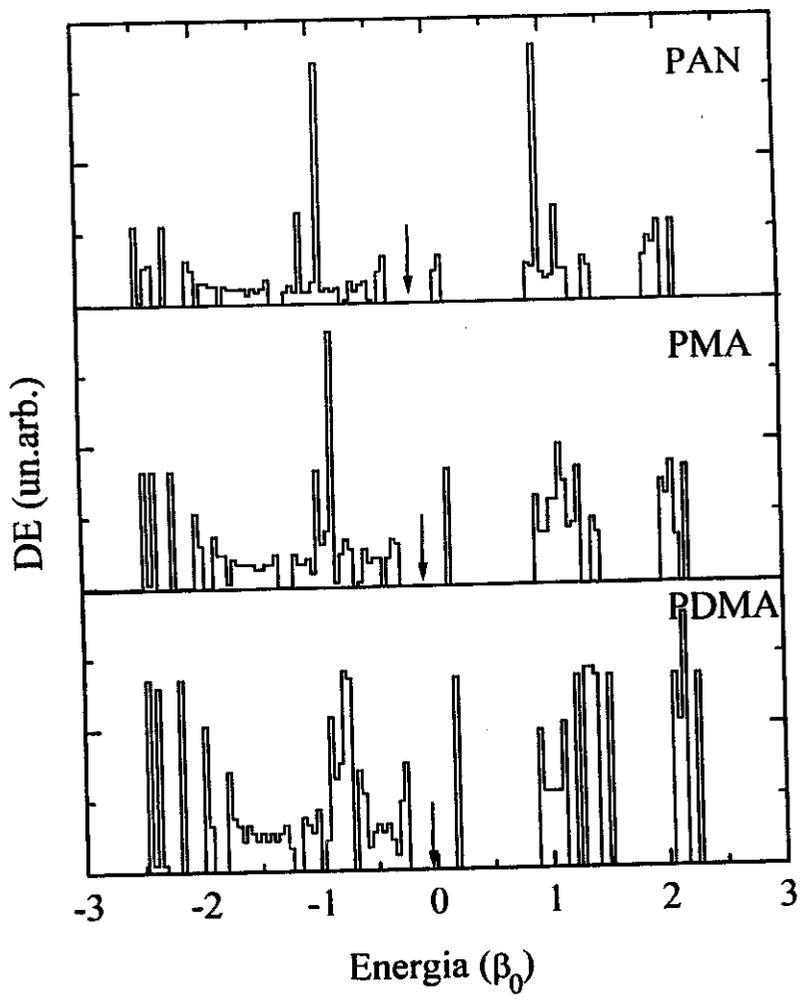


Figura 3. Densidade de estados para a esmeraldina ordenada nos casos PAN, PMA e PDMA. A energia está em função de  $\beta_0 = 2,5$  eV. As setas indicam a energia de Fermi.

No entanto a inclusão da desordem altera consideravelmente as DEs das polianilinas protonadas. Consideremos uma cadeia onde introduzimos desordem na distribuição das unidades oxidadas e na forma de protonar tais unidades. Para 33% de protonação, observamos pela Figura 5, que a energia de Fermi se encontra numa

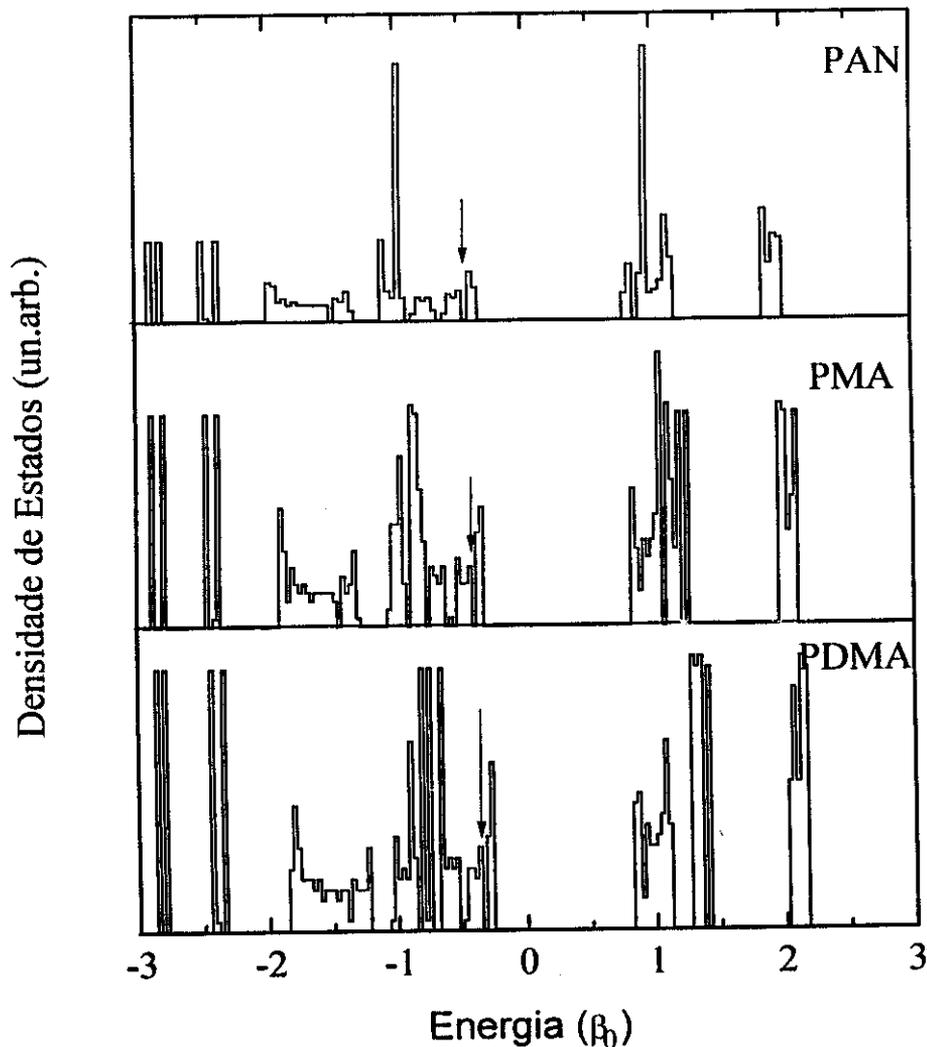


Figura 4. Densidade de estados para a esmeraldina 50% protonada ordenada nos casos PAN, PMA e PDMA. A energia está em função de  $\beta_0 = 2,5$  eV. As setas indicam a energia de Fermi.

região de densidade de estados não-nula. Para todas as polianilinas, podemos observar transições que ocorrem a  $\approx 1,1$  e  $3,0$  eV. Estes valores podem ser comparados com os valores observados experimentalmente para a PAN, que são  $\approx 1,4$  e  $2,8$  eV [12]. Consideramos distribuições de bipólaron idênticas nos três polímeros.

A transição isolante-metal fica completamente configurada quando observamos a expansão da função de onda para o último nível

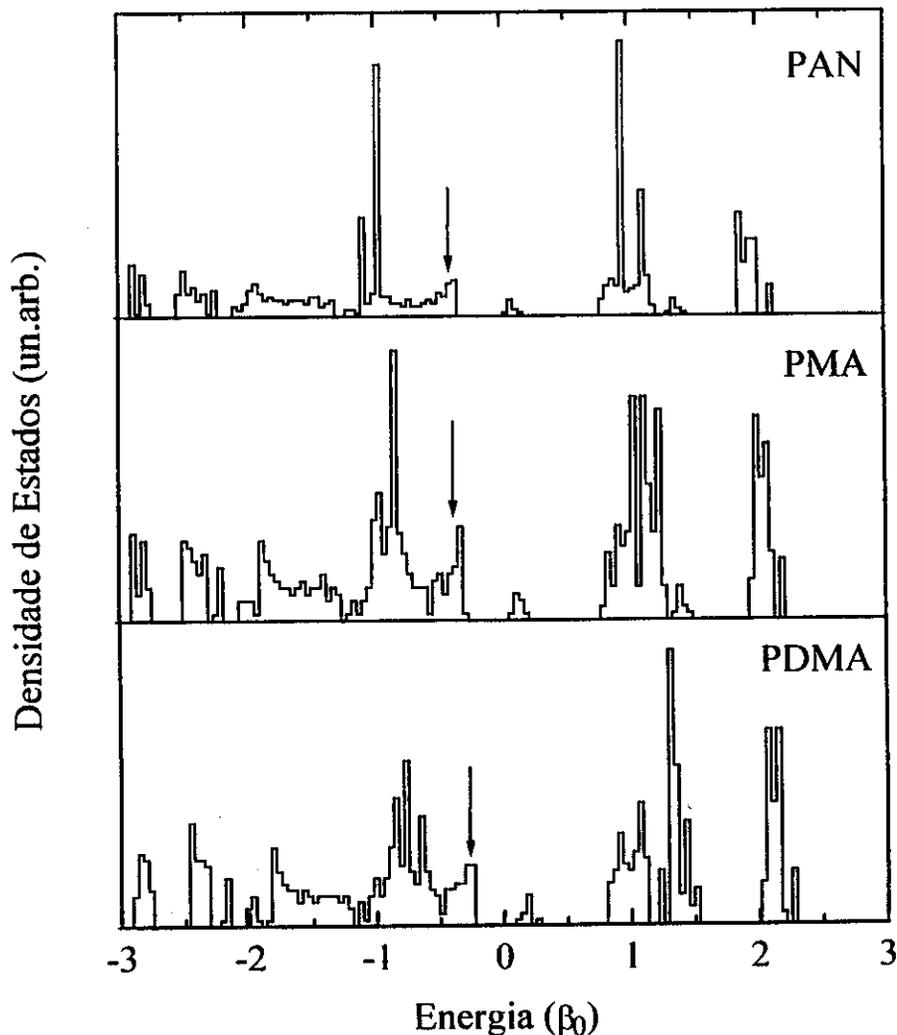


Figura 5. Densidade de estados para a esmeraldina 33% protonada desordenda nos casos PAN, PMA e PDMA. A energia está em função de  $\beta_0 = 2,5$  eV. As setas indicam a energia de Fermi.

ocupado na base  $p_z$ , que pode ser vista na Figura 6. Vemos que as funções de onda se estendem sobre toda a cadeia, configurando um estado metálico.

O nível de protonação para a qual a esmeraldina é mais condutora é ao redor de  $y = 50\%$ . Aumentando a protonação de 33 para 50%, pelas Figuras 7 e 8 observamos que cada vez mais a energia de Fermi afunda na banda de valência e os estados eletrônicos tornam-se estendidos, aumentando o caráter metálico

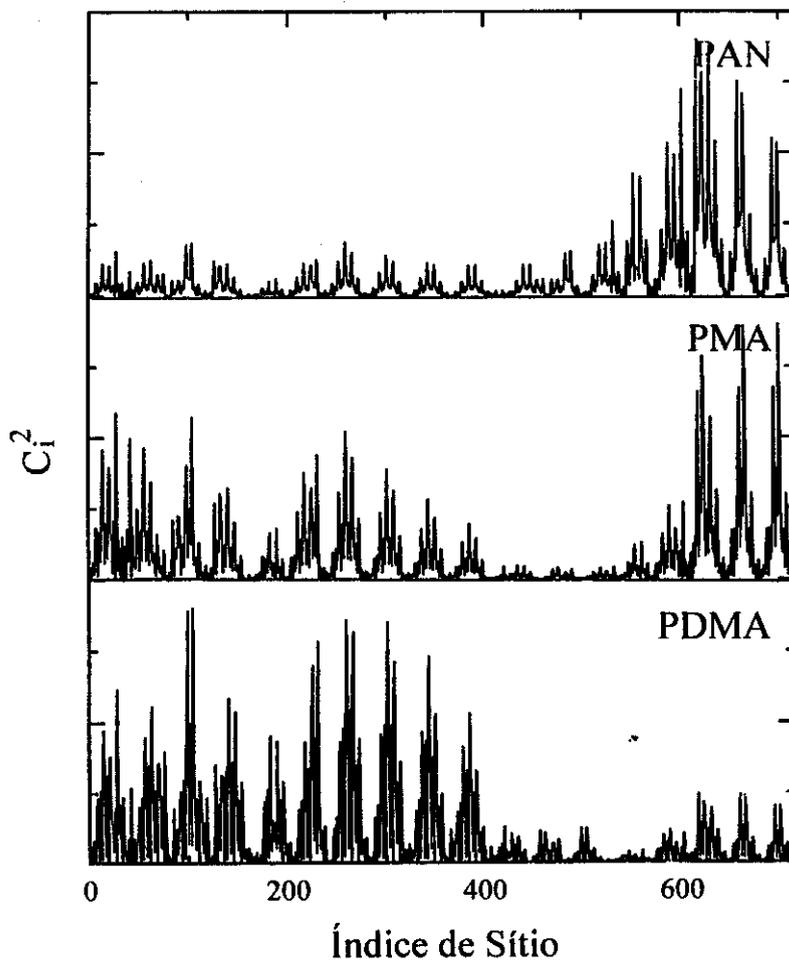


Figura 6.  $\{c_i^2\}$  para o último nível eletrônico ocupado para as densidades de estados da Figura 5.  $\{c_i\}$  é o conjunto de coeficientes da expansão da função de onda na base de orbitais  $p_z$ .

das cadeias. Tomamos o cuidado de usar a mesma distribuição desordenada das unidades oxidadas que o caso  $y = 33\%$  apresentado acima.

Observamos então que as polianilinas substituídas, assim como já havia sido demonstrado para a PAN [17], exibem uma transição isolante-metal sob o efeito da protonação, com a condição de que o sistema possua uma distribuição desordenada de defeitos.

Resta agora saber qual a previsão do RDM para as PANI-S, uma

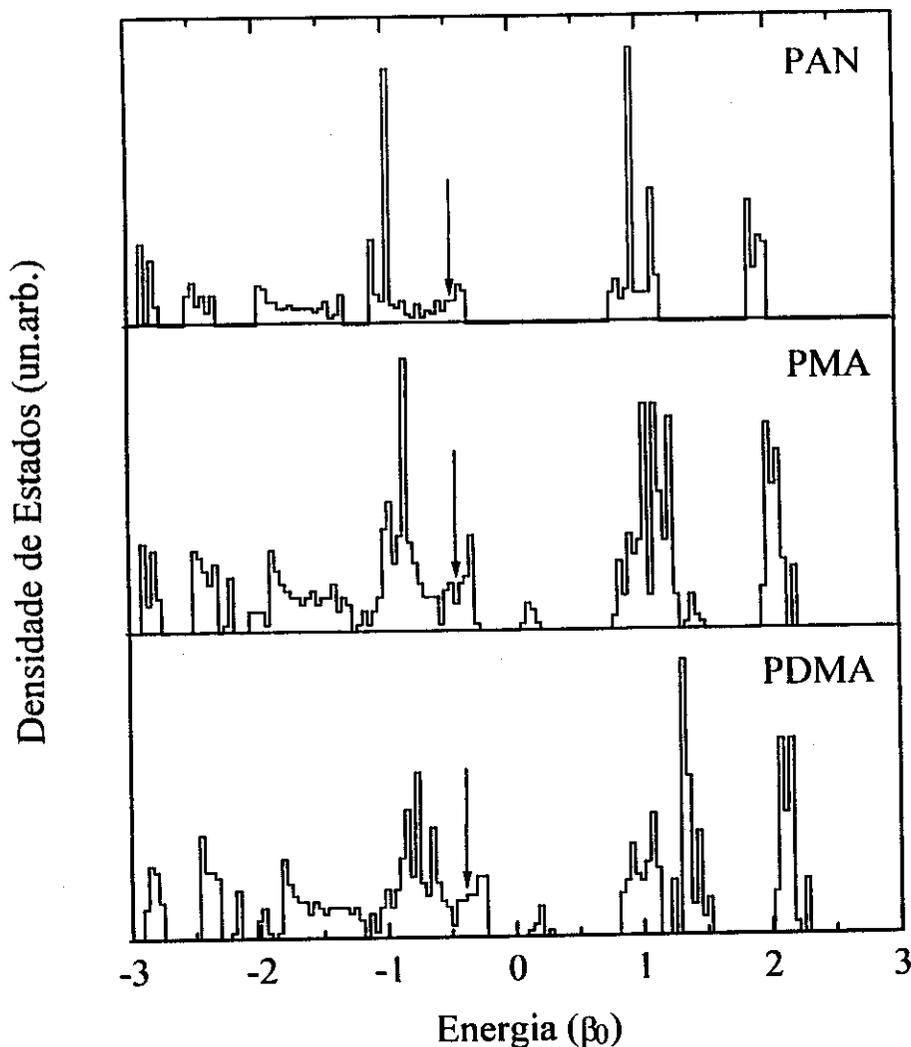


Figura 7. Densidade de estados para a esmeraldina 50% protonada desordenada nos casos PAN, PMA e PDMA. A energia está em função de  $\beta_0 = 2,5$  eV. As setas indicam a energia de Fermi.

vez que a PMA apresenta um defeito assimétrico e o RDM, o único modelo que apresenta uma justificativa para a origem dos estados estendidos na PAN metálica, tem como uma de suas premissas que o defeito precisa ser simétrico.

### 3.1.2. O Efeito da Desordem Segregacional

Nos capítulos anteriores, já observamos o papel que a desordem segregacional desempenha no poliacetileno e no

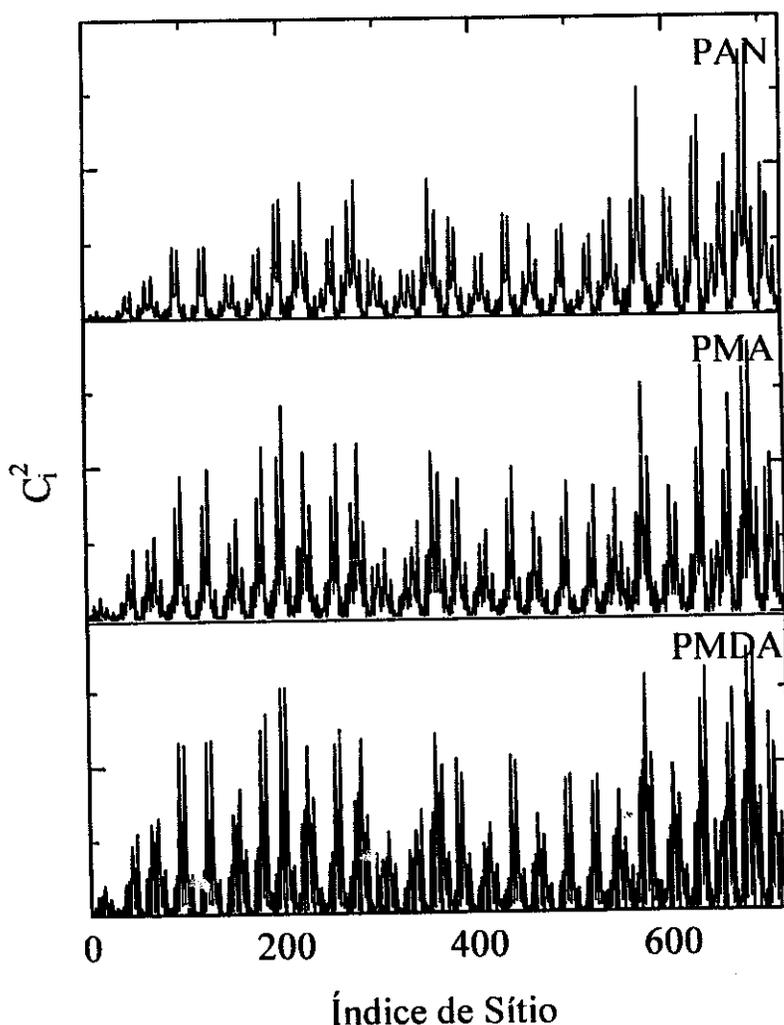


Figura 8.  $\{c_i^2\}$  para o último nível eletrônico ocupado para as densidades de estados da Figura 7.  $\{c_i\}$  é o conjunto de coeficientes da expansão da função de onda na base de orbitais  $p_z$ .

politiofeno. Para as polianilinas a formação de agregados de defeitos é um pouco diferente do que nos casos anteriores. Antes, dois defeitos poderiam se justapor, sem nenhuma célula neutra entre eles. Aqui, por restrições topológicas, dois bipólarons (células carregadas) estarão sempre separados por no mínimo um anel aromático (célula neutra). Talvez seja este o motivo pelo qual o efeito não é essencial para explicar a transição isolante-metal neste material. Os resultados mostrados abaixo

foram obtidos para a PAN, mas também foram observados para as PAN-S.

Nossos resultados mostram que, embora certamente sempre existente, o efeito da formação de agregados de bipólarons se faz mais forte em baixas concentrações ( $y < 20\%$ ). Este fato é no mínimo surpreendente, pois parece configurar uma propriedade comum a todos os polímeros condutores.

Para avaliar o efeito da desordem segregacional, tomamos várias configurações de distribuições de bipólarons para valores de  $y$  abaixo de 20%, para as quais a densidade de estados ao redor da energia de Fermi é não-nula. Na Figura 9 observamos o último nível ocupado e o primeiro nível desocupado para três configurações de defeitos onde não permitimos a formação de agregados. Ou seja, o número de anéis aromáticos entre dois defeitos é sempre superior a 1. Observa-se que os estados não são completamente estendidos, mas ocupam nos piores casos  $\approx 2/3$  das cadeias. Na Figura 10 vemos o resultado de cálculos semelhantes onde, agora, permitimos a formação de agregados de defeitos. O maior agregado que temos é de 4 bipólarons numa das cadeias. Os estados eletrônicos estão agora estendidos sobre toda a cadeia, mostrando a forte influência da desordem segregacional.

Nas Figuras 11 e 12 vemos a densidade de estados, o HOMO e o LUMO para uma cadeia de PAN-esmeraldina 50% protonada (a forma mais condutora) onde concentramos todos os defeitos no centro da cadeia, numa única "ilha", que representaria o caso da segregação total. Observa-se que a energia de Fermi se encontra numa região de alta densidade de estados e os estados eletrônicos estão

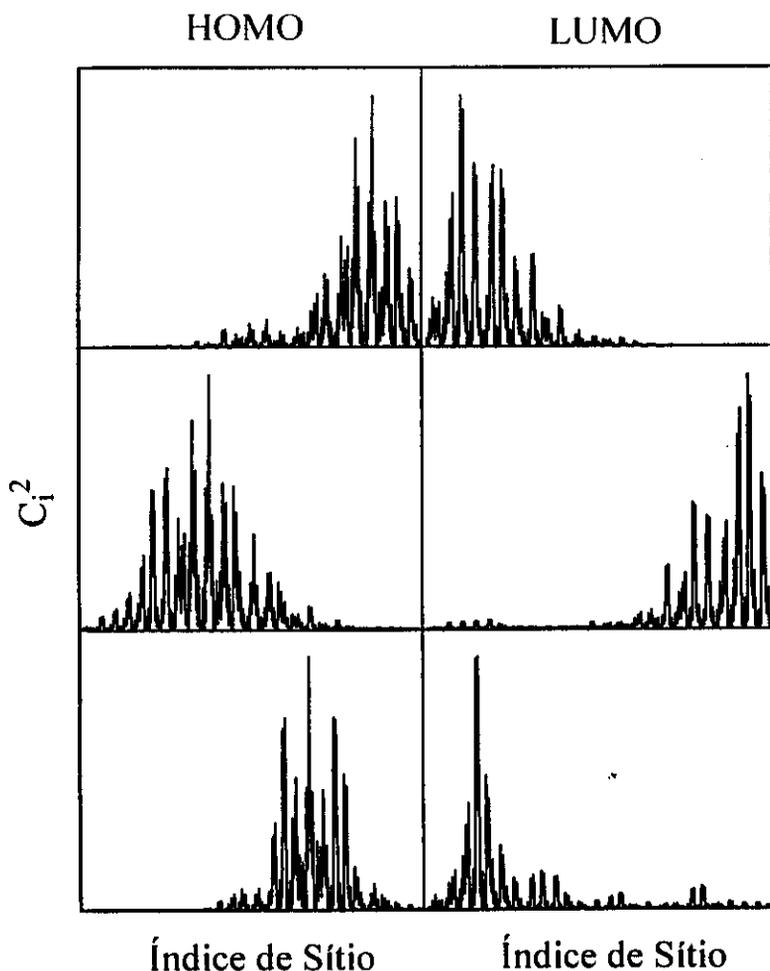


Figura 9.  $\{c_i^2\}$  para o último nível eletrônico ocupado e para o primeiro nível desocupado para três configurações diferentes onde não se permite a formação de agregados de defeitos. Para cada quadro, a abcissa refere-se ao índice de sítio e a ordenada a  $\{c_i^2\}$ , onde  $\{c_i\}$  é o conjunto de coeficientes da expansão da função de onda na base de orbitais  $p_z$ .

completamente estendidos sobre toda a cadeia. Estes resultados são similares aos vistos na sub-seção anterior e vemos que nesta faixa de concentrações, o efeito, apesar de existir, não é crucial para a transição isolante-metal.

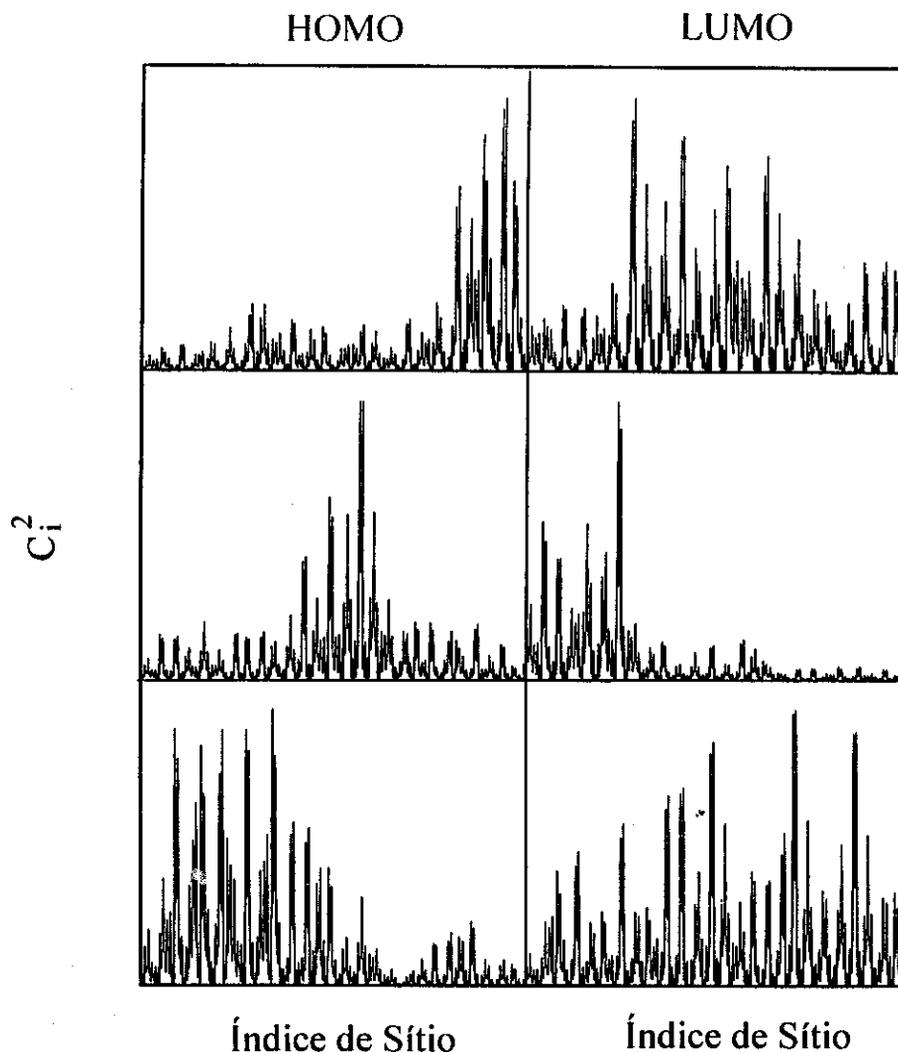


Figura 10.  $\{c_i^2\}$  para o último nível eletrônico ocupado e para o primeiro nível desocupado para três configurações diferentes onde se permite a formação de agregados de defeitos. Para cada quadro, a abcissa refere-se ao índice de sítio e a ordenada a  $\{c_i^2\}$ , onde  $\{c_i\}$  é o conjunto de coeficientes da expansão da função de onda na base de orbitais  $p_z$ .

### 3.2. Cálculo do Coeficiente de Reflexão

Como já descrevemos na Introdução deste Capítulo, a polianilina pode ser renormalizada a uma cadeia unidimensional. O nosso objetivo será calcular o coeficiente de reflexão para um único defeito embebido numa cadeia, que simularemos como um

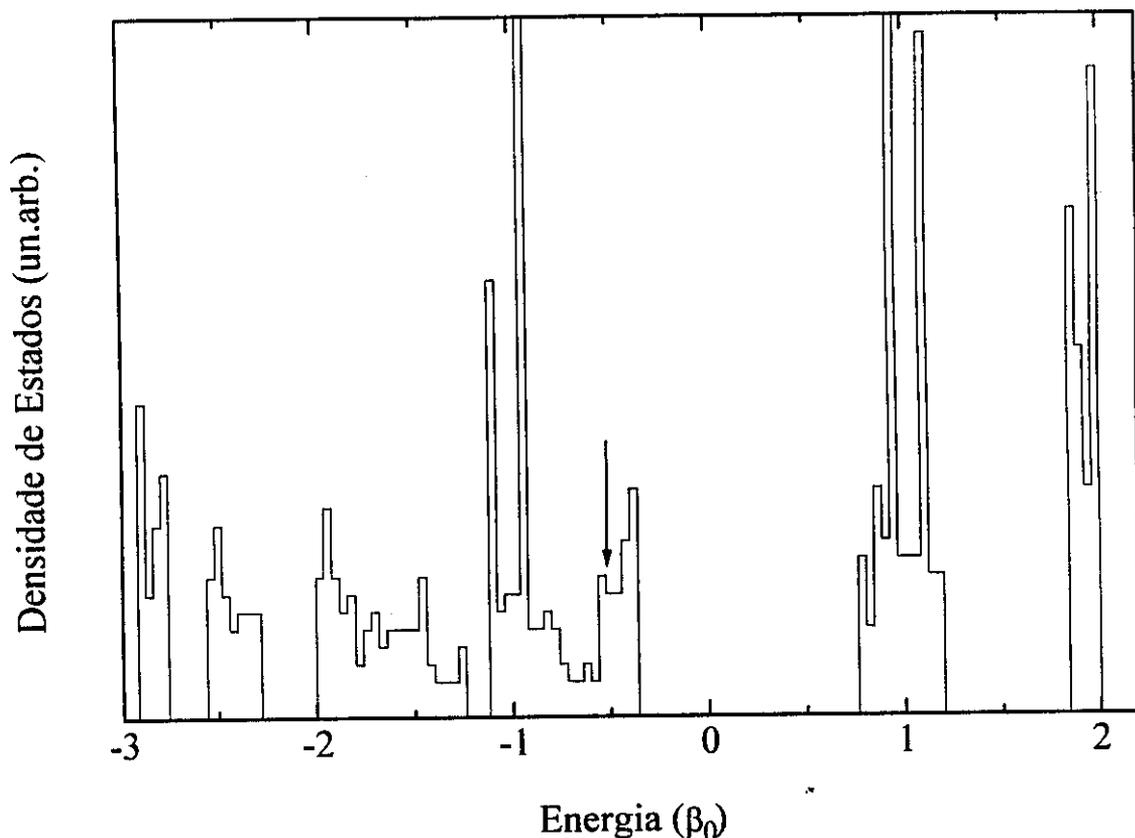


Figura 11. Densidade de estados para a PAN-esmeraldina 50% protonada com todos os defeitos segregados no centro da cadeia. A energia está em função de  $\beta_0 = 2,5$  eV.

bipólaron no centro de uma cadeia de leucoesmeraldina infinita, Fig. 2.a.. Nos casos da PAN e PDMA, o bipólaron transforma-se em um dímero BB imerso numa cadeia estritamente unidimensional de átomos A. No entanto, no caso da PMA, o bipólaron é assimétrico e sua renormalização leva a um dímero BC imerso na mesma cadeia.

Para uma cadeia de PMA-leucoesmeraldina, vemos os parâmetros eletrônicos de interesse na Figura 13.a. A partir da equação de Dyson:

$$EG = 1 + HG ,$$

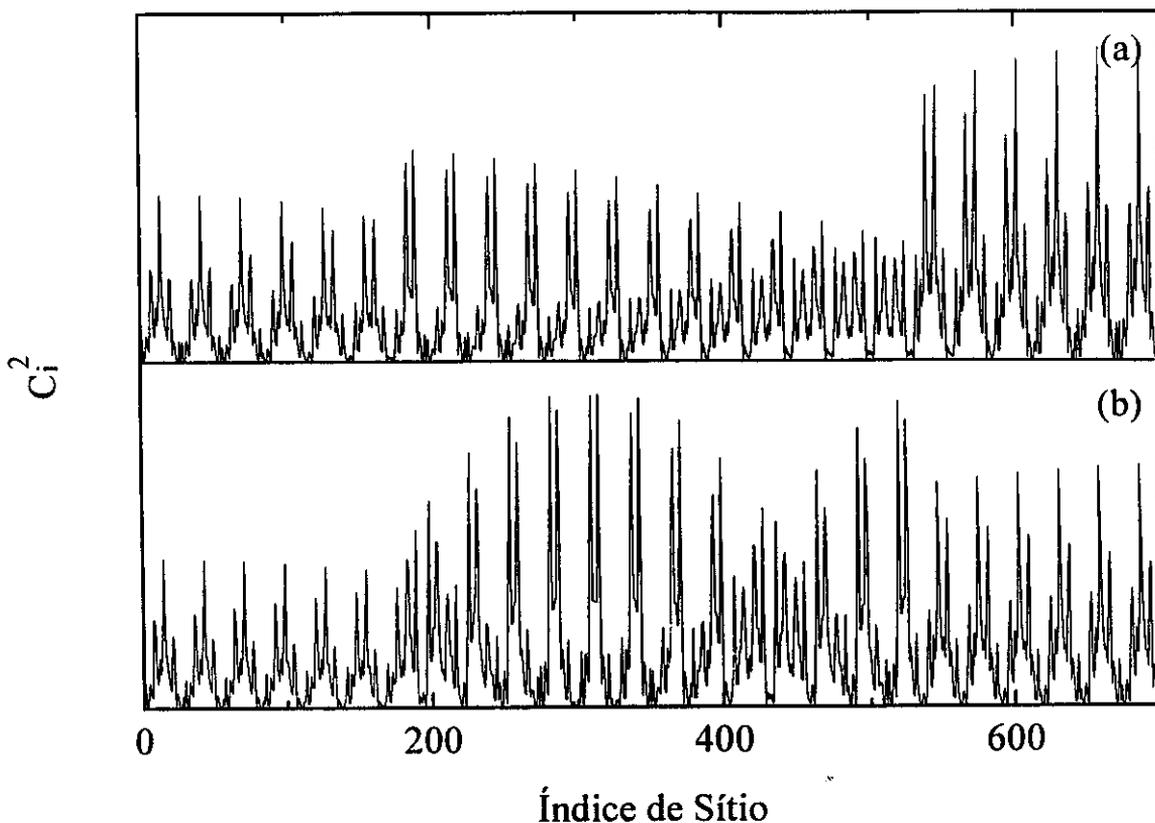


Figura 12.  $\{c_i^2\}$  para o (a) primeiro nível eletrônico desocupado e o (b) último nível eletrônico ocupado para a densidade de estado da Figura 11.  $\{c_i\}$  é o conjunto de coeficientes da expansão da função de onda na base de orbitais  $p_z$ .

onde  $\mathbb{G}$  é o operador de Green, podemos escrever, numa representação matricial para  $\mathbb{G}$  na base  $\{|i\rangle\}$  para o sítio 0 da Figura 13.a:

$$(E - \epsilon_N) G_{00} = 1 + \beta G_{a0} + \beta G_{a0}^- .$$

Podemos continuar escrevendo estas relações até chegarmos aos sítios -1 e 1:

$$E G_{a0} = \beta G_{00} + t_1 G_{b0} + t_1 G_{b'0} ,$$

$$E G_{a0}^- = \beta G_{00} + t_1 G_{b0}^- + t_1 G_{b'0}^- ,$$

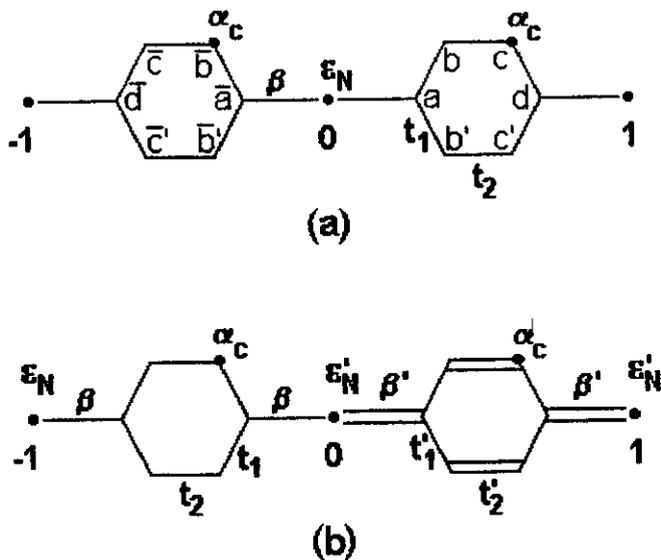


Figura 13. Parâmetros eletrônicos para a (a) PMA-leucoesmeraldina e para (b) um bipólaron em PMA.

$$EG_{b0} = t_1 G_{a0} + t_2 G_{c0} \quad , ,$$

$$EG_{b',0} = t_1 G_{a0} + t_2 G_{c',0} \quad ,$$

$$(E - \alpha_c) G_{b0}^- = t_1 G_{a0}^- + t_2 G_{c0}^- \quad ,$$

$$EG_{b',0}^- = t_1 G_{a0}^- + t_2 G_{c',0}^- \quad ,$$

$$(E - \alpha_c) G_{c0} = t_1 G_{d0} + t_2 G_{b0} \quad ,$$

$$EG_{c',0} = t_1 G_{d0} + t_2 G_{b',0} \quad ,$$

$$EG_{c0}^- = t_1 G_{d0}^- + t_2 G_{b0}^- \quad ,$$

$$EG_{c',0}^- = t_1 G_{d0}^- + t_2 G_{b',0}^- \quad ,$$

$$EG_{d0} = \beta G_{10} + t_1 G_{c0} + t_1 G_{c',0} \quad ,$$

$$EG_{d0}^- = \beta G_{-10} + t_1 G_{c0}^- + t_1 G_{c',0}^- \quad ,$$

Através de uma série de substituições podemos chegar a:

$$(E - \varepsilon_a) G_{00} = 1 + VG_{10} + VG_{-10} ,$$

que é a equação para  $G_{00}$  típica de uma cadeia unidimensional monoatômica, onde os novos parâmetros  $\varepsilon_a$  e  $V$  são escritos como:

$$\varepsilon_a = \varepsilon_N + 2\beta^2(E - \alpha) / [(E - \alpha)^2 - T^2] ,$$

$$V = \beta^2 T / [(E - \alpha)^2 - T^2] ,$$

$$\alpha = t_1^2 E / (E^2 - t_2^2) + t_1^2 (E - \alpha_c) / [E(E - \alpha_c) - t_2^2] ,$$

$$T = 2t_1^2 t_2 / (E^2 - t_2^2) .$$

Vemos assim que conseguimos renormalizar uma cadeia de PMA-leucoesmeraldina em uma cadeia monoatômica. Agora, para uma região de uma cadeia que contenha um bipólaron, os parâmetros de interesse são aqueles mostrados na Figura 13.b. Através da renormalização desta região, o bipólaron será reduzido a um dímero BC, Figura 2.b, onde os novos parâmetros são dados por:

$$\varepsilon_b = \varepsilon'_N + \beta^2(E - \alpha) / [(E - \alpha)^2 - T^2] + \beta'^2(E - \alpha_a) / [(E - \alpha_a)(E - \alpha_d) - T'^2] ,$$

$$\varepsilon_c = \varepsilon'_N + \beta^2(E - \alpha) / [(E - \alpha)^2 - T^2] + \beta'^2(E - \alpha_d) / [(E - \alpha_a)(E - \alpha_d) - T'^2] ,$$

$$\bar{V} = \beta'^2 T' / [(E - \alpha_a)(E - \alpha_d) - T'^2] ,$$

onde agora:

$$\alpha_a = t_1'^2 E / (E^2 - t_2'^2) + t_1'^2 (E - \alpha_c) / [E(E - \alpha_c) - t_2'^2] ,$$

$$\alpha_d = t_1'^2 E / (E^2 - t_2'^2) + t_1'^2 E / [E(E - \alpha_c) - t_2'^2] ,$$

$$T' = t_1'^2 t_2'^2 / (E^2 - t_2'^2) + t_1'^2 t_2' / [E(E - \alpha_c) - t_2'^2] ,$$

e  $\alpha$  e  $T$  são os mesmos parâmetros definidos para o caso da leuco pura. Para a PDMA, teremos:

$$\alpha_a = \alpha_d = 2t_1'^2 (E - \alpha_c) / [E(E - \alpha_c) - t_2'^2] ,$$

e conseqüentemente,  $\epsilon_a = \epsilon_b$ , ou seja, o dímero é simétrico. Para o cálculo referente à PAN, simplesmente fazemos  $\alpha_c = 0$ . As equações para a PMOA e PDMOA são diferentes, mas podem ser obtidas de acordo com a mesma metodologia.

Os resultados acima podem ser utilizados em uma teoria RDM para um dímero assimétrico. Seguindo o procedimento de Phillips e Wu [34], consideramos o espalhamento de um estado de Bloch pelo dímero não-simétrico representado na Figura 2.b. Dentro da aproximação *tight-binding*, as funções de onda de um elétron são escritas em termos da base de orbitais atômicos como  $\psi_k = \sum_n c_n(k) |n\rangle$ . A equação de autovalores

$$(E - \epsilon_n) c_n = V_{n,n+1} c_{n+1} + V_{n,n-1} c_{n-1}$$

resulta numa relação de dispersão  $E = \epsilon_a + 2V \cos k$  para a cadeia monoatômica de leucoesmeraldina renormalizada. Para uma cadeia coma aquela da Figura 2.b, os estados espalhados podem ser escritos como  $c_n(k) = e^{ikn} + r e^{-ikn}$  para  $n \leq 0$  e  $c_n(k) = t e^{ikn}$  para  $n \geq 1$ , onde  $r$  e  $t$  estão relacionados às amplitudes de reflexão e

transmissão, respectivamente, sendo que o defeito ocupa os sítios 0 e 1. O coeficiente de reflexão é facilmente obtido:

$$|r|^2 = 1 - \frac{4\bar{V}^2 V^2 \text{sen}^2 k}{[\bar{V}^2 - V^2 - W_b W_c - V(W_b + W_c) \cos k]^2 + V^2 [(W_b - W_c)^2 + 4\bar{V}^2] \text{sen}^2 k}$$

onde  $W_b = \epsilon_a - \epsilon_b$  e  $W_c = \epsilon_a - \epsilon_c$ . As condições para  $|r|^2$  se anular são:

$$F^2 = [\bar{V}^2 - V^2 - W_b W_c]^2 \geq 4V^2 W_b W_c \quad ,$$

$$|\cos k| = \left| \frac{(W_b + W_c) F}{4W_b W_c \bar{V}} \pm \frac{W_b - W_c}{4W_b W_c} \sqrt{\frac{F^2}{V^2} - 4W_b W_c} \right| \leq 1 \quad .$$

Dentro da faixa de parâmetros *tight-binding* que possuem significado físico para polímeros conjugados,  $\cos k$  possui uma pequena parte imaginária que evita que  $|r|^2$  seja exatamente igual a zero. Isto também é observado no caso simétrico, desde que o conjunto de parâmetros resulte em  $\cos k > 1$ . No entanto, a parte imaginária pode ser feita arbitrariamente pequena (e assim  $|r|^2$  pode ser arbitrariamente próximo de zero) pela escolha apropriada dos parâmetros.

Usando os parâmetros da Tabela I, somos capazes de calcular o coeficiente de reflexão para a PAN, PMA e PDMA, cujas curvas são mostradas na Figura 14. Observa-se que a monosubstituição de grupos metil nos anéis de PMA surte um efeito desprezível sobre a forma de espalhamento das funções de onda, se comparado com a PAN. A transição para o regime metálico pode ocorrer aproximadamente no

mesmo nível de protonação para os dois polímeros, uma vez que a energia de ressonância, que localiza a região de estados eletrônicos metálicos, é aproximadamente a mesma para ambos.

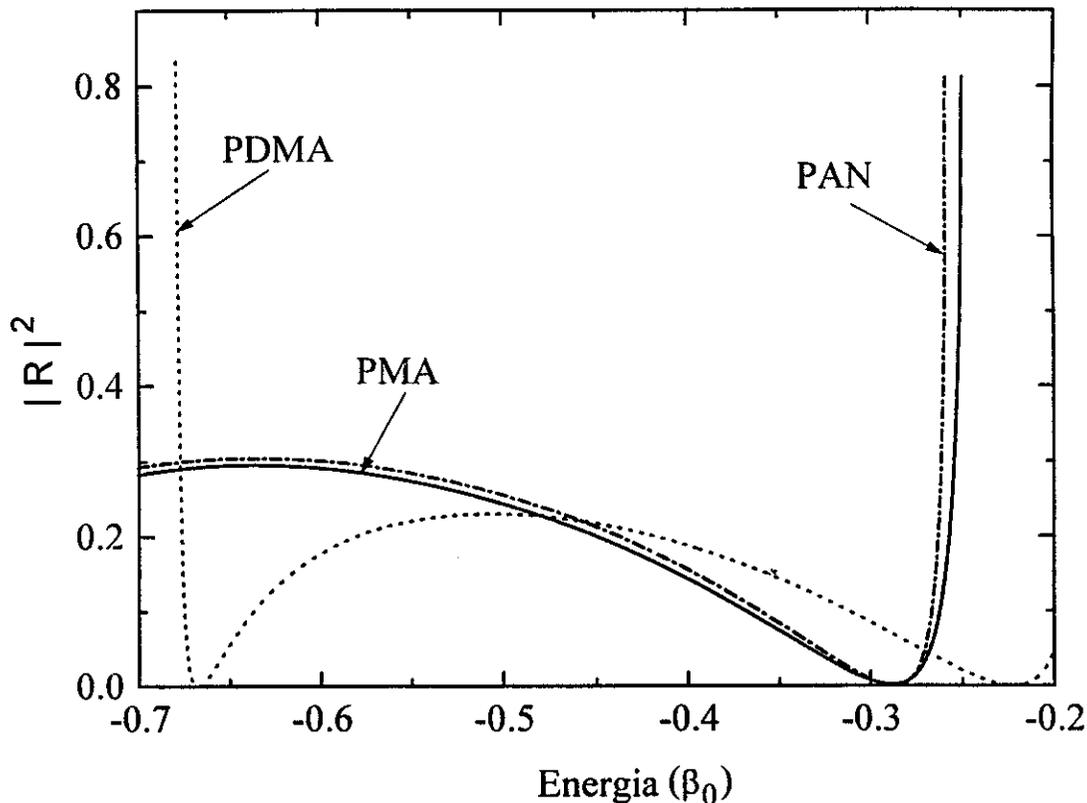


Figura 14. Coeficiente de reflexão em função da energia, que se encontra em função de  $\beta_0 = 2,5$  eV, para um dímero em PAN, PMA e PDMA.

O segundo grupo metil ligado aos anéis modifica a estrutura eletrônica tal que duas ressonâncias ocorrem na banda de valência. A primeira região de estados metálicos aparece no espectro da PDMA, de acordo com estas previsões, ao redor de  $-0,22 \beta_0$  e parece ser mais larga que aquelas obtidas para a PAN e PMA. Este fato aponta um aspecto interessante do papel das substituições em polímeros conjugados: grupos ligados lateralmente a uma cadeia conjugada podem mover a região da energia de ressonância ou até

mesmo suprimir a ressonância sem nenhuma consideração sobre se o grupo ligado interrompe ou não a conjugação. Do mesmo modo, alguns grupos poderiam baixar o nível de dopagem que é necessário para o polímero não-substituído, simplesmente movendo a energia de ressonância para as proximidades da energia de Fermi do material.

Podemos fazer uma comparação direta dos resultados para o coeficiente de reflexão com os nossos cálculos de estrutura eletrônica, pois se  $|r|^2=0$  para um único defeito, ele também será nulo para uma coleção de defeitos. Esta comparação então mostra que a energia de ressonância é aproximadamente igual à energia de Fermi:  $-0,35\beta_0$ ,  $-0,35\beta_0$  e  $-0,26\beta_0$  versus  $-0,3\beta_0$ ,  $-0,3\beta_0$  e  $-0,22\beta_0$  para a PAN, PMA e PDMA, respectivamente. Ou seja, a previsão do RDM das regiões de estados estendidos coincide com a região ao redor da energia de Fermi dos cálculos de estrutura eletrônica.

#### 4. Discussão

Em capítulos anteriores fizemos uma avaliação da nossa abordagem de geometria congelada. Como para as polianilinas o nosso modelo é puramente topológico, não cabe esta discussão aqui.

De qualquer forma, mostramos que somente uma distribuição não-uniforme de bipólarons pode induzir uma transição isolante-metal nas polianilinas substituídas, em acordo com o que já havia sido mostrado para a PAN [17], e que a segregação de defeitos possui um papel importante nesta transição. Assim, devemos rediscutir a curva de  $\chi_p$  em vista dos nossos resultados.

Como já comentamos na introdução deste capítulo, a curva de  $\chi_p$  vs  $y$  possui um comportamento anômalo, com um aumento abrupto

para  $y \approx 25\%$ . A partir de nossos resultados, o que podemos deduzir é que para  $y < 25\%$  temos uma protonação fortemente não-uniforme, com poucas regiões das amostras bastante protonadas e as outras fracamente protonadas. Isto já faria com que se observasse sinal paramagnético provindo de algumas cadeias que já sofreram a transição naquelas regiões mais protonadas. A partir de  $y \approx 25\%$ , a protonação se torna mais uniforme na amostra e temos um aumento significativo do sinal de spins livres. Esta argumentação é sustentada por dados experimentais obtidos para certas amostras onde se observa uma marcante transição isolante-metal [10].

Outra questão em discussão na literatura é a dimensionalidade dos estados metálicos: se uni ou tridimensionais. Resultados de teorias de condução onde se pode variar a dimensão do problema, aplicados a dados experimentais de transporte levam a crer que os estados metálicos são tridimensionais [8]. No entanto medidas cuidadosas de dinâmica de spin mostram que a menor unidade condutora em uma amostra de polianilina protonada é uma cadeia [26]. Medidas de  $\chi_p$  em polianilina dopada em solução também apontam neste sentido, pois observa-se que as cadeias mesmo isoladas, apresentam  $\chi_p$  metálica [27]. Nossos resultados para a PAN e PAN-S confirmam a hipótese de que o caráter metálico da polianilina protonada provem de unidades metálicas unidimensionais.

Trabalhamos com bipólarons, pelos motivos que já foram expostos. Mas supondo que, por algum motivo, o defeito mais estável nas PANs seja o pólaron, não temos uma solução imediata do problema da transição isolante-metal. Sabe-se que uma distribuição

qualquer de pólarons leva uma densidade de estados ao redor da energia de Fermi finita. Para caracterizar então uma transição isolante-metal é necessário ainda que os estados eletrônicos ao redor da energia de Fermi sejam estendidos. Uma rede de pólarons certamente seria uma solução para o problema. Mas dada a natureza desordenada das amostras de PAN, seria mais provável que estes pólarons estivessem distribuídos desordenadamente. E então, ficamos com a questão sobre se uma distribuição desordenada de pólarons poderia resultar em estados estendidos ao redor da energia de Fermi. Como vemos, o problema da transição isolante-metal nas polianilinas passa mais pela questão ordem vs desordem do que pela questão pólaron vs bipólaron.

O papel da desordem segregacional, fundamental para explicar a transição isolante-metal em baixas concentrações de protonação nas polianilinas, apesar da propalada tendência dos contra-íons a se afastarem por causa da repulsão coulombiana, e portanto não formarem agregados, aponta na mesma direção dos cálculos de dos Santos e Brédas [35], que mostram que na pernigranilina existe uma tendência de que a protonação ocorra em sítios próximos, levando a uma condensação de defeitos conformacionais.

Finalmente, os resultados obtidos para o coeficiente de reflexão comprovam a existência de regiões de energia para as quais ocorre espalhamento ressonante - estados metálicos - nas polianilinas substituídas e mostram que um defeito assimétrico não impede o espalhamento ressonante, contrário à proposta do *Random Dimer Model*.

## 5. Sumário

Mostramos neste capítulo que para as PAN-S somente uma distribuição desordenada de defeitos pode induzir uma transição isolante-metal. Uma vez que observamos que também existe um efeito da desordem segregacional sobre a estrutura eletrônica das polianilinas, além do poliacetileno e politiofeno, concluimos que este efeito deve ser comum à família dos polímeros conjugados condutores. A origem precisa dos estados eletrônicos metálicos nos polímeros condutores parece ser algo mais profundo do que sugere o *Random Dimer Model*, uma vez que mesmo para defeitos assimétricos - um dos pré-requisitos para a aplicação do RDM - continuamos observando uma transição isolante-metal nestes materiais.

## REFERÊNCIAS

- [1] Y. Son, A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 529 (1990).
- [2] A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter e A.J. Epstein, *Synth. Met.* **18**, 285 (1987).
- [3] A.J. Epstein, J.M. Ginder, F. Zuo, H.S. Woo, D.B. Tanner, A.F. Richter, M. Angelopoulos, W.S. Huang e A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **21**, 63 (1987).
- [4] J.M. Ginder, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Sol. St. Commun.* **63**, 97 (1987).
- [5] A.J. Epstein, J.M. Ginder, F. Zuo, R.W. Bigelow, H.S. Woo, D.B. Tanner, A.F. Richter, W.S. Huang e A.G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **18**, 303 (1987).
- [6] F. Zuo, M. Angelopoulos, A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Phys. Rev. B* **36**, 3475 (1987).
- [7] M.G. Koe, J.M. Ginder, P.E. Wigen, A.J. Epstein, M. Angelopoulos e A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2789 (1988).
- [8] Z.H. Wang, C. Li, E.M. Scherr, A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Sol. St. Commun.* **63**, 97 (1987).
- [9] J. Chen, T.C. Chung, F. Moraes e A.J. Heeger, *Sol. St. Commun.* **53**, 757 (1985).
- [10] M.E. Jozefowicz, R. Laversanne, H.H.S. Javadi, A.J. Epstein, J.P. Pouget, X. Tang e A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. B* **39**, 12958 (1989).
- [11] L.W. Shacklette, J.F. Wolf, S. Gould e R.H. Baughman, *J. Chem. Phys.* **88**, 3955 (1988).
- [12] S. Stafström, J.L. Brédas, A.J. Epstein, H.S. Woo, D.B. Tanner, W.S. Huang e A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 309 (1987).
- [13] M. Kaya, A. Kitani e K. Sasaki, *Chem. Lett.* **1986**, 147 (1986).
- [14] M. Nechtschein, F. Genoud, C. Menardo, K. Mizoguchi, J. P. Travers e B. Villeret, *Synth. Met.* **29**, E211 (1989).
- [15] H.H.S. Javadi, S.P. Treat, J.M. Ginder, J.F. Wolf e A.J.

- Epstein, J. Phys. Chem. Sol. **51**, 107 (1990).
- [16] K. Tanaka, T. Shichiri, M. Kobashi e T. Yamabe, Synth. Met. **24**, 167 (1988).
- [17] D.S. Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks, C.P. de Melo e M.J. Caldas, Phys. Rev. Lett. **63**, 786 (1989); **65**, 527 (1990).
- [18] H.L. Wu e P.W. Phillips, Phys. Rev. Lett. **66**, 1366 (1991).
- [19] H.L. Wu, W. Goff e P. Phillips, Phys. Rev. B **45**, 1623 (1992).
- [20] P. Phillips e H.L. Wu, Science **252**, 1805 (1991).
- [21] Y. Wei, W.W. Focke, G.E. Wnek, A. Ray e A.G. MacDiarmid, J. Phys. Chem. **93**, 495 (1989).
- [22] E.M. Geniès e P. Noël, J. Electroanal. Chem. **296**, 473 (1990).
- [23] D. MacInnes Jr e B.L. Funt, Synth. Met. **25**, 235 (1988).
- [24] G. Zotti, N. Comisso, G. D'Aprano e M. Leclerc, Advan. Mat. **4**, 749 (1992).
- [25] A.J. Epstein, *The polyanilines: model systems for diverse electronic phenomena*, em *Conjugated Polymers*, J.L. Brédas e R. Silbey (eds.), Kluwer, Dordrecht, 1991, pgs. 211-228.
- [26] K. Mizoguchi, M. Nechtschein, J.P. Travers e C. Menardo, Phys. Rev. Lett. **63**, 66 (1989).
- [27] Y. Cao e A.J. Heeger, Synth. Met. **52**, 193 (1992).
- [28] A. Streitwieser Jr, *Molecular Orbital Theory for Organic Chemists*, John Wiley and Sons, New York, 1961, pg. 135.
- [29] H. Dücker, M. Struck, T. Koslowski e W. von Niessen, Phys. Rev. B **46**, 13078 (1992).
- [30] A.F. Richter, A. Ray, K.V. Ramanathan, .K. Manohar, G.T. Furst, S.J. Opella, A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, Synth. Met. **29**, E243 (1989).
- [31] P. Dean, Rev. Mod. Phys. **44**, 127 (1972).
- [32] J.H. Wilkinson, *The algebraic eigenvalue problem*, Clarendon, Oxford, 1965, p. 633.
- [33] J. Ladik, M. Seel, P. Otto e A.K. Bakhshi, Chem. Phys. **108**, 203 (1986).
- [34] H.L. Wu, W. Goff e P. Phillips, Phys. Rev. B **45**, 1623 (1992).
- [35] M.C. dos Santos e J.L. Brédas, Phys. Rev. B **40**, 11997 (1989).

## CAPÍTULO V

---

### CONCLUSÕES

Tínhamos como principal objetivo deste trabalho, mostrar que a desordem pode ser a responsável pela transição isolante-metal nos polímeros condutores. Em geral, vimos ao longo dos três capítulos anteriores que: (i) distribuições ordenadas de defeitos levam os polímeros a apresentar propriedades eletrônicas típicas de um semicondutor; (ii) ao se considerar distribuições desordenadas de defeitos, observa-se uma transição isolante-metal.

O tipo de desordem que induz a transição possui características especiais. Não é aquela citada amiúde, onde se supõe que a distribuição de defeitos é quase periódica, com leves perturbações. É uma desordem de caráter aleatório, onde a formação de agregados de defeitos desempenha um papel importante. Para o poliacetileno e politiofeno, mostramos que estes agregados são essenciais para a transição, enquanto que para as polianilinas, talvez pelas suas características próprias, este efeito somente acelera a transição. Chamamos esta desordem de segregacional.

É importante salientar que estes resultados foram obtidos para

aqueles polímeros condutores mais representativos. O poliacetileno possui estado fundamental degenerado e é o mais condutor de todos. O politiofeno é o polímero de estado fundamental não degenerado que apresenta a maior condutividade. E as polianilinas tornam-se condutoras mesmo não alterando o número de elétrons nas cadeias. Assim, cobrimos as várias possibilidades entre sistemas com características topológicas distintas, sendo que observamos o mesmo tipo de resultados em todos eles.

Com o objetivo de concentrar os estudos sobre o efeito da desordem, decidimos trabalhar sempre com hamiltonianos simples, respeitando as características de cada sistema, dentro da aproximação *tight-binding*, com interações de primeiros vizinhos. Para o poliacetileno utilizamos a parametrização mais simples que possui uma dependência explícita com a geometria (Hückel Estendido). Para o politiofeno e as polianilinas, uma parametrização Hückel Simples. Sem entrar em uma discussão sobre vantagens e desvantagens de diferentes níveis de aproximação (por exemplo: não usamos uma parametrização advinda de um método semi-empírico), gostaríamos de reproduzir um comentário feito sobre o nosso trabalho com as polianilinas, por um *referee* da revista *Physical Review Letters*:  
*"This paper is a good example of how the usage of a very simple and very old electronic structure method, the tight-binding method, can still provide very significant contributions to material science - in spite of all the popular gigantomanic state-of-the-art self-consistent ab-initio-type computations."*

A questão da minimização completa da energia no estudo da transição isolante-metal nos polímeros condutores, incluindo uma

conformação geométrica de menor energia, têm sido um ponto polêmico. A modelagem mais realística de uma cadeia e o substrato onde ela está inserida implicaria na inclusão de uma variedade de interações, tais como as interações contra-íon/cadeia oxidada ou reduzida, cuja natureza precisa ainda não foi esclarecida. Além do mais, devido ao caráter desordenado das matrizes poliméricas, um tratamento termodinâmico mais acurado se impõe para encontrar as conformações mais estáveis. Por outro lado, tem sido demonstrado experimentalmente que a física destes sistemas é dominada por propriedades de uma única cadeia. Em nosso trabalho não minimizamos a energia das cadeias estudadas. Considerando a discussão acima e os objetivos propostos, julgamos que nosso procedimento é razoável. Como vimos no capítulo de Introdução, a existência de um sistema unidimensional desordenado metálico já é algo de importância por si próprio.

Analisamos sempre distribuições de sólitons ou bipólarons em detrimento dos pólarons. Isto deu pelo fato que existem indícios, tanto a nível teórico quanto experimental, de que estes são os defeitos que realmente são mais estáveis nas concentrações intermediárias e altas e, portanto, de algum modo, devem desempenhar um papel na transição isolante-metal.. Para poliacetileno e politiofeno, os dados de susceptibilidade de Pauli ( $\chi_p$ ) deixam isto bem claro. Para as polianilinas, acreditamos que os dados de  $\chi_p$  podem ser interpretados desta maneira.

Assim, dentro das aproximações adotadas, acreditamos ter mostrado consistentemente que a desordem na distribuição de defeitos conformacionais pode ser o mecanismo responsável pela transição

isolante-metal nos polímeros condutores. Se supomos, com base em discussões dos capítulos anteriores, que os defeitos permanecem ligados aos dopantes por meio da atração coulombiana, nossa conclusão implica que a desordem na distribuição de dopantes pode ser essencial para a existência da transição. Pela primeira vez, mostrou-se para poliacetileno, politiofeno e polianilinas substituídas, que é possível termos uma densidade de estados não-nula conjuntamente com estados eletrônicos estendidos ao redor da energia de Fermi em sistemas desordenados.

Uma explicação possível para a origem dos estados estendidos nos polímeros condutores pode ser dada pelo *Random Dimer Model* (RDM). Este é um modelo geral para uma liga A-B unidimensional que prevê a possibilidade de estados estendidos em sistemas desordenados desde que um dos constituintes se encontre sempre aos pares (dímero) e que este dímero seja simétrico. Embora este modelo tenha sido aplicado com sucesso aos polímeros condutores, a condição de simetria do dímero não permitia a sua aplicação ao caso de certos polímeros substituídos. Pudemos mostrar que, de fato, a condição de simetria dos dímeros não é essencial para que os sistemas apresentem estados estendidos. A origem desses estados nos polímeros condutores parece exigir outro tipo de correlação.

Parece-nos que o comportamento "anômalo" (em termos de cadeias monoatômicas) dos polímeros condutores está relacionado ao fato que estes sistemas possuem alternância de ligação (um átomo conectado a um outros átomos iguais, à direita e à esquerda, pode ter diferentes integrais de ressonância, levando a um *gap* topológico). Toda cadeia conjugada pode ser renormalizada à uma cadeia monoatômica. Como os

parâmetros renormalizados dependem da energia eletrônica, eles mudam continuamente ao longo do espectro. Isto dá maior flexibilidade para que as condições de espalhamento ressonante possam ser satisfeitas.

## APÊNDICE

Considerando um hamiltoniano onde se considere interações somente entre primeiros vizinhos em uma cadeia unidimensional com N átomos, teremos a seguinte equação secular para solucionar:

$$|H(\lambda)| = \begin{vmatrix} \alpha_1 - \lambda & \beta_2 & 0 & \dots & 0 \\ \beta_2 & \alpha_2 - \lambda & \beta_3 & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & \beta_N & \alpha_N - \lambda \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

A diagonalização de (5) é uma tarefa computacional pesada quando N é da ordem de  $10^3$  ou mais. Mas o Teorema dos Autovalores Negativos [=] diz que se fatorarmos a equação secular:

$$|H(\lambda)| = \prod_{i=1}^N \varepsilon_i(\lambda) \quad (6)$$

então o número de autovalores menores que  $\lambda$  é igual ao número de fatores negativos  $\varepsilon_i(\lambda)$ , onde  $\varepsilon_i(\lambda)$  é dado por:

$$\varepsilon_1(\lambda) = \alpha_1 - \lambda \quad , (7a)$$

$$\varepsilon_i(\lambda) = \alpha_i - \lambda - \beta_i^2 / \varepsilon_{i-1} \quad . (7b)$$

Deste modo variando-se o valor de  $\lambda$  sobre uma faixa de valores convenientes e então tomando a diferença entre o número de  $\varepsilon_i(\lambda)$ 's negativos para valores consecutivos de  $\lambda$ , a densidade de estados pode ser obtida, para qualquer grau de precisão desejada. E

