

Estrutura Eletrônica de Polímeros Conjugados: A Influência da Desordem

Donizetti Aparecido dos Santos

Orientador: Prof. Dr. Bernardo Laks

*Este exemplar
corresponde à redação
final da tese de doutoramento
defendida pelo aluno Donizetti
Aparecido dos Santos e aprovada
pela comissão Julgadora
Bernardo Laks 2/10/92*

Tese apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"
da Universidade Estadual de Campinas como parte dos
requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em
Ciências - Setembro de 1992

Aos meus pais e à Fabienne

Agradecimentos

Ao prof. Bernardo Laks pelo empenho e dedicação na orientação deste trabalho.

Aos amigos do grupo de Sólidos Orgânicos Profs. Douglas S. Galvão e Francisco C. Lavarda pelo grande estímulo e apoio no desenvolvimento deste trabalho e pelo agradável convívio.

Aos Profs. Jean-Luc Brédas e Maria Cristina dos Santos pelas valiosas discussões.

Ao pessoal do Centro de Computação John D. Rogers do IFGW pela apoio técnico.

Ao Sieghard e a Maria Cristina pela ajuda dedicada com a edição e revisão deste texto.

Ao Joni, Gian, Leninha, Rachel, Joel, Fernando e à minha família pelo incentivo, pela torcida, por tudo.

Às secretárias do Depto. de Física Aplicada e da Pós-graduação do IFGW pela presteza.

À UNICAMP, CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Este trabalho foi dedicado ao estudo teórico de diversos fenômenos observados em polímeros orgânicos conjugados onde efeitos provocados por desordem desempenham um papel fundamental. Foram tratados em detalhe, principalmente, três problemas: (1) a reação das polianilinas em meio ácido, considerando que os sítios imina das cadeias são protonados de maneira aleatória. É bem conhecido que a dopagem por protonação leva algumas formas de polianilina a sofrer uma transição isolante-metal. Mostramos que a protonação aleatória das iminas resulta em modificações na estrutura eletrônica da cadeia que são compatíveis com a transição de fase; (2) os efeitos sobre a estrutura eletrônica provocados por defeitos de polimerização em politiofeno. A ocorrência de defeitos de acoplamento do tipo $\alpha-\beta'$ é comum na polimerização de heterociclos como o tiofeno. Investigamos a estrutura eletrônica de uma longa cadeia de politiofeno contendo um número variável de defeitos do tipo $\alpha-\beta'$ distribuídos aleatoriamente. Verificamos que a ocorrência desses defeitos diminui a conjugação ao longo da cadeia, levando a modificações no espectro óptico e refletindo negativamente sobre a condutividade elétrica do material; (3) a transição de fase ordem-desordem em politiofenos alquil-substituídos. Polialquiltiofenos são derivados solúveis de politiofeno que apresentam, entre outras, a propriedade de mudar de cor com o aumento da temperatura (termocromismo). Construímos um modelo relacionando o termocromismo com um processo de desordem conformacional induzido pela temperatura, através do qual foi possível

interpretar diversas propriedades observadas durante a transição termocrômica.

A metodologia empregada nesse estudo consistiu da utilização da técnica *Negative Factor Counting* (NFC), que permite calcular o espectro de autovalores de uma matriz de tamanho arbitrário. A estrutura eletrônica de cadeias isoladas de polímeros com algum tipo de desordem foi obtida, então, através da combinação de um modelo Hamiltoniano particular, adequado ao problema em questão, e da técnica NFC.

Abstract

The present work is dedicated to the theoretical study of effects observed in organic conjugated polymers in which disorder plays an important role. The following problems have been chosen for study: (1) Chemical reaction of polyanilines in acidic solutions. It is well known that protonation doping leads to insulator-to-metal transition in some forms of polyanilines. We have been able to show that, for the random protonation of imine sites of polyaniline, modifications occur on the electronic structure that are consistent with the phase transition; (2) Effects of polymerization defects on the electronic structure of polythiophene. The occurrence of mislinks of $\alpha-\beta'$ type is very common in the polymerization of heterocycles such as thiophene. The electronic structure of a long thiophene chain containing a variable number of randomly distributed $\alpha-\beta'$ mislinks has been investigated. It is shown that those defects lead to loss of conjugation of the chain and consequently the optical absorption spectrum and conduction properties are affected; (3) Order-disorder phase transition in alkyl-substituted polythiophenes. Poly(alkylthiophenes) are soluble derivatives of polythiophenes that present, among others, the property of changing its color due to an increase in temperature (thermochromism). A model was built to relate thermochromism with a temperature-induced conformational disorder process (rotation of thiophenes out of the conjugation plane). Several features observed during heating-cooling cycles of these polymers have been elucidated within the present model.

The electronic structure of disordered systems has been obtained by the combination of several quantum chemical and solid state techniques. A model Hamiltonian appropriate for a given problem has been chosen and the Negative Factor Counting (NFC) technique, which allows the calculation of the eigenvalue spectrum of an arbitrary matrix, was used to evaluate electronic properties.

Conteúdo

Agradecimentos	ii
Resumo	iv
Abstract	vi
Conteúdo	1
1 Introdução	2
2 O papel da desordem no mecanismo de condutividade das polianilinas	15
2.1 Introdução	15
2.2 A transição isolante-metal na polianilina	18
2.3 Efeitos da ordem de curto alcance	32
3 Influência das irregularidades de polimerização na estrutura eletrônica do politiofeno	40
3.1 Introdução	40
3.2 Metodologia	43
3.3 Cadeias regulares de politiofeno	47

3.4	Cadeias de politiofeno com ligações $\alpha-\beta'$ distribuídas aleatoriamente . . .	57
4	Polialquiltiofenos: Desordem Conformacional e Termocromismo	65
4.1	Introdução	65
4.2	Teoria	70
4.3	Resultados	74
5	Conclusões Finais	86
	Apêndice A: As Técnicas NFC e de Iteração Inversa	89
A.1	Obtenção do espectro de autovalores: A Técnica NFC	89
A.2	A Técnica de Iteração Inversa aplicada ao cálculo dos autovetores	92

Capítulo 1

Introdução

Os primeiros materiais poliméricos não naturais como a borracha vulcanizada, o celulóide e a seda artificial começaram a ser sintetizados ainda em meados do século passado. Entretanto foi somente em 1925 que H. Staudinger formulou o conceito de macromolécula, mostrando que os polímeros naturais (como as proteínas) ou sintéticos são constituídos de cadeias extensas caracterizadas pela repetição de grupos ou seqüências moleculares, e não materiais coloidais ou formados por cadeias cíclicas como pensava-se até então. A partir da década de trinta, com a síntese dos primeiros *nylons* a ciência e a tecnologia de materiais poliméricos teve um grande impulso atingindo hoje praticamente todos os domínios da produção de bens de consumo.

O interesse pelas propriedades não usuais apresentadas por certos polímeros orgânicos sob determinadas condições, como por exemplo, os altos valores de condutividade elétrica obtidos sob dopagem química, é entretanto muito mais recente. Em 1964 foi publicado o trabalho que podemos considerar o pioneiro na área de polímeros não convencionais [1]: Little sugeriu que certos materiais orgânicos poderiam ser supercondutores de alta temperatura crítica, propondo que a formação de pares de Cooper poderia ocorrer em uma cadeia

orgânica mediada por processos de transferência de carga entre radicais orgânicos altamente polarizáveis conectados à cadeia. Embora este tipo de supercondutividade excitônica ainda não tenha sido observado, este trabalho despertou um grande interesse pelas propriedades até então inusitadas de materiais orgânicos conjugados (formados por esqueletos de carbono onde ligações simples e duplas se alternam, numa definição simplificada).

Um dos passos importantes para o desenvolvimento dos polímeros condutores de eletricidade foi dado em 1973, com a descoberta que o polímero inorgânico polinitreto de enxofre $(\text{SN})_x$ é um metal [2]. A condutividade elétrica do $(\text{SN})_x$ à temperatura ambiente é da ordem de 10^3 S/cm, enquanto que a do cobre é de aproximadamente 6×10^5 S/cm e a do polietileno (um dos plásticos de grande consumo) em torno de 10^{-14} S/cm. Mostrou-se mais tarde que o $(\text{SN})_x$ torna-se supercondutor abaixo da temperatura crítica de 0.3 K [3]. O caráter metálico do polinitreto de enxofre é uma propriedade intrínseca devido à presença de um elétron desemparelhado para cada unidade S-N, dando origem a uma banda de valência semi-preenchida. Embora o $(\text{SN})_x$ seja um polímero inorgânico, as propriedades acima mencionadas provaram a existência de polímeros condutores e deram impulso à pesquisa de novos materiais poliméricos condutores.

No entanto foi a descoberta em 1977 que a condutividade elétrica à temperatura ambiente do poliacetileno (um polímero orgânico conjugado intrinsecamente isolante) pode ser aumentada por diversas ordens de grandeza até atingir valores metálicos [4] que revolucionou a ciência dos polímeros hoje chamados não convencionais. Este incremento reversível na condutividade elétrica é obtido partir da exposição do material a agentes oxidantes ou redutores [4]. Fenômeno semelhante já tinha sido observado para o $(\text{SN})_x$ um ano antes [5],

mas o processo de oxidação e redução levou neste caso a um aumento menos significativo da condutividade elétrica. O mecanismo de exposição do polímero a agentes oxidantes ou redutores ficou conhecido como dopagem, em alusão direta à terminologia usada em semicondutores inorgânicos. O uso de um agente oxidante corresponde a uma dopagem do tipo p e de um agente redutor, do tipo n . Os fenômenos físicos envolvidos na modificação das propriedades de transporte em polímeros orgânicos são entretanto distintos daqueles provocados pela dopagem em semicondutores inorgânicos [6]. A dopagem é reversível [7], evidenciando que a cadeia polimérica não é alterada de maneira permanente no processo de dopagem.

Os polímeros orgânicos conjugados se caracterizam na sua grande maioria pela estrutura molecular planar. Os orbitais de valência dos átomos de carbono constituintes exibem uma configuração (ou hibridização) do tipo sp^2 , que apresenta três orbitais híbridos sp^2 , cujos lóbulos principais são coplanares e estão posicionados a 120° uns dos outros, e um orbital $2p_z$, com o seu eixo de simetria perpendicular ao plano definido pelos demais [8]. A ortogonalidade entre os orbitais sp^2 e p_z , ou ainda a diferença de simetria entre eles, leva à separação dos estados eletrônicos moleculares entre os níveis conhecidos como σ e π , que são construídos unicamente a partir de orbitais de mesma simetria. Os níveis π correspondem às ligações formadas entre os orbitais p_z dos átomos vizinhos. Ao contrário das ligações σ , direcionais e mais “fortes”, as ligações π em sistemas conjugados são espacialmente deslocalizadas e se estendem sobre todo o esqueleto molecular. Os estados π apresentam menor energia de ligação, sendo portanto responsáveis pelas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dos polímeros conjugados. Comparativamente, os semicondutores inorgânicos

como o Si ou o GaAs são caracterizados, devido à sua topologia, por ligações químicas de simetria σ , que podem ser assinaladas a pares específicos de átomos.

O orbital molecular espacialmente estendido sobre todo o plano da molécula, formado a partir do recobrimento entre os orbitais p_z dos átomos adjacentes nos sistemas conjugados, é conhecido como sistema π . A extensão efetiva do sistema π define o conceito de comprimento de conjugação, que é de extrema importância no domínio dos polímeros condutores. Para o poliacetileno e também para os demais polímeros condutores a condutividade do material quando dopado pode cair dramaticamente em função da diminuição do comprimento de conjugação efetivo, que pode ser induzida pela presença de defeitos estruturais nas amostras.

Além disso observa-se que para o poliacetileno a condutividade elétrica aumenta consideravelmente para baixas concentrações de dopantes enquanto que a susceptibilidade magnética do tipo Pauli mantém-se nula, mostrando que os portadores de carga não têm spin [9]. A natureza peculiar dos portadores de carga nos sistemas conjugados está relacionada ao forte acoplamento elétron-fonon característico destes materiais; em consequência existe uma tendência, no processo de dopagem, à formação de distorções locais da rede em torno da carga “transferida” pelo dopante. Estas distorções geométricas, embora comumente chamadas de defeitos conformacionais, estão associadas às excitações de energia mais baixa para o sistema eletrônico acoplado às vibrações da rede. Os defeitos podem ser induzidos tanto pela dopagem química como a partir da relaxação (não radiativa) de pares elétron-buraco gerados opticamente [10]. O caráter destes defeitos conformacionais depende da topologia do estado fundamental do polímero considerado.

Para o *trans*-poliacetileno e demais polímeros que apresentam o estado fundamental degenerado com relação à conformação geométrica (as ligações simples e duplas podem ser intercambiadas sem custo energético), a formação de sólitons (vide Fig.1.1) é favorecida [11-13]. Para o segundo grupo, formado principalmente pelos heterociclos (polipirrol, politiofeno, e outros) a não degenerescência do estado fundamental leva ao surgimento de pólarons e bipólarons (Fig. 1.2) como principais configurações de armazenamento de carga [14]. A

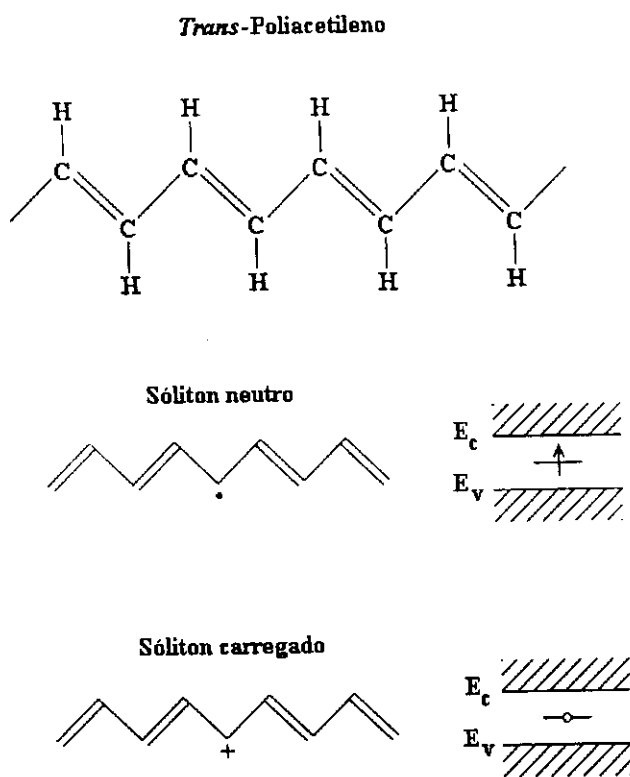


Fig. 1.1: Representação de um sóliton neutro, S^0 , e de um sóliton positivamente carregado, S^+ , em uma cadeia de transpoliacetileno. O ponto ($\bullet$) representa um elétron desemparelhado. A geometria é “equivalente” de ambos os lados do defeito de alternância de ligação onde o elétron está localizado. Os estados eletrônicos correspondentes, que surgem na região do *gap*, estão ilustrados à direita. E_V e E_C representam, respectivamente, o topo das bandas de valência e de condução.

formação destes defeitos conformacionais (sólitons, pólarons e bipólarons) está associada ao surgimento de novos estados entre as bandas de condução e valência do polímero e intimamente ligada às alterações observadas na condutividade elétrica, no espectro óptico e na susceptibilidade magnética sob dopagem [14].

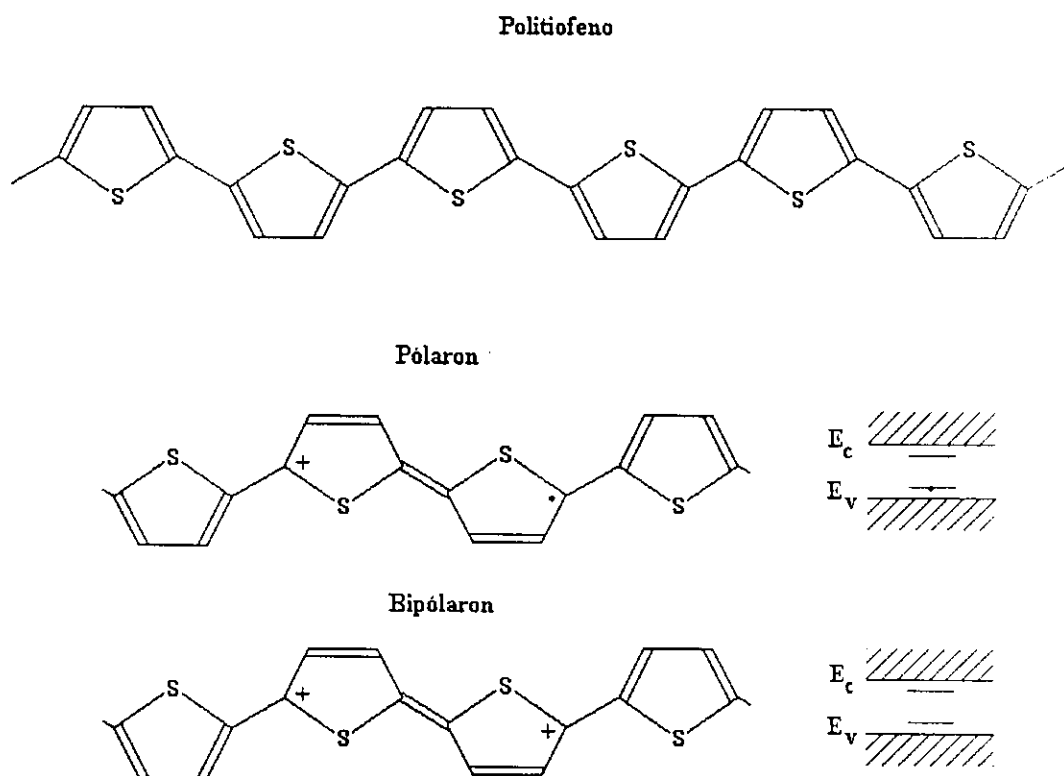


Fig. 1.2: Distorções geométricas induzidas pela presença de carga adicional em um polímero de estado fundamental não degenerado (com relação à geometria), o politiofeno. O caso de uma única carga positiva associada à formação de um pólaron, P^+ é mostrado no centro da figura enquanto que na parte inferior é representado o bipólaron positivo BP^{+2} , duplamente carregado. Os estados eletrônicos correspondentes são ilustrados à direita.

Os polímeros condutores permitem vislumbrar amplas e importantes aplicações tec-

nológicas, como por exemplo em baterias recarregáveis de alta densidade de energia [15], em células solares [16], em análogos orgânicos de dispositivos semicondutores tradicionais [17-20], etc. Avanços significativos no desenvolvimento de novos materiais, bem como nos processos de síntese e preparação visando o aprimoramento de propriedades importantes para a aplicação prática dos polímeros condutores foram obtidos ao longo da última década. Em especial, a síntese de polímeros fusíveis e solúveis em solventes usuais [21-24] tem permitido o processamento de filmes finos [25] e fibras de polímeros condutores, como também de blendas/compósitos de polímeros condutores com polímeros convencionais [26,27] que apresentam melhores características mecânicas e maior estabilidade ambiental que os primeiros.

Estes materiais têm sido também foco de interesse devido às suas propriedades ópticas não lineares incomuns [28]. Altos valores para as respostas ópticas não lineares têm sido observados em sistemas conjugados [28,29], associados a tempos de resposta muito baixos (da ordem de 10^{-13} s) [9,30]. Estas características deram origem a uma grande quantidade de trabalhos de pesquisa que objetivam o aprimoramento das propriedades destes materiais para a utilização em dispositivos opto-eletrônicos, como acopladores ópticos, amplificadores paramétricos, transistores ópticos, etc. [29]. Devemos citar também a possibilidade que estes materiais representam para o desenvolvimento da eletrônica molecular em função do forte acoplamento entre a estrutura geométrica/conformacional e a estrutura eletrônica característico dos sistemas conjugados; as modificações conformacionais facilmente induzidas por radiação luminosa em alguns sistemas podem ser utilizadas como princípio de processamento e armazenamento de informação [31,32].

Conjuntamente ao desenvolvimento das possíveis aplicações práticas, os aspectos fundamentais associados às mencionadas propriedades não usuais dos polímeros conjugados

têm sido foco de grande interesse. Por exemplo, embora exista uma enorme quantidade de dados experimentais acerca da transição isolante-metal exibida pelo trans-poliacetileno sob dopagem [33], até hoje não existe um consenso sobre a natureza do estado metálico (ou do regime de alta concentração de dopantes) neste material.

O estudo teórico da estrutura eletrônica de polímeros condutores tem por base, na maioria dos casos, a investigação de cadeias isoladas considerando-se pequenos oligômeros representativos dos sistema ou polímeros infinitos (na aproximação de Bloch). A utilização de cadeias isoladas como modelo para o tratamento destes sistemas é justificada a partir de observações experimentais que indicam uma forte anisotropia na condutividade elétrica e em outras propriedades eletro-ópticas dos polímeros condutores [34], demonstrando que a interação eletrônica entre cadeias nas direções perpendiculares ao eixo de polimerização é fraca. Os métodos teóricos mais utilizados são os de orbital molecular auto-consistentes baseados na aproximação de Hartree-Fock [35], como os métodos *ab-initio* ou ainda os métodos semi-empíricos, dentre os quais podemos citar o INDO (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*) [36,37], MNDO (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) e seus derivados [38]. Além destes, também devem ser citados dentre os métodos mais utilizados na determinação da estrutura eletrônica de polímeros condutores o modelo desenvolvido por Su, Schrieffer e Heeger, conhecido como SSH [11], que incorpora um termo de acoplamento elétron-fonon em um hamiltoniano do tipo *tight-binding*, e o VEH (*Valence Effective Hamiltonian*) [39], um método não auto-consistente do tipo pseudo-potencial.

Os métodos acima mencionados não permitem entretanto o tratamento de sistemas não periódicos ou desordenados, ou ainda de cadeias finitas extensas, que é de grande importância para uma descrição realística da estrutura eletrônica de polímeros condutores. Uma série de problemas de grande interesse na área envolvem o tratamento de sistemas

quase unidimensionais não periódicos, como por exemplo, o estudo do papel desempenhado pela desordem, ou especificamente pela formação de arranjos não periódicos de defeitos portadores de carga do tipo sóliton, pólaron ou bipólaron, na transição semicondutor-metal induzida pela dopagem química. Podemos ainda citar a investigação da influência da presença de defeitos estruturais, associados geralmente ao processo de síntese, ou conformacionais na estrutura eletrônica e conseqüentemente, nas propriedades ópticas e de transporte dos polímeros conjugados.

Discutiremos neste trabalho o desenvolvimento de um método para a obtenção da estrutura eletrônica de cadeias poliméricas extensas que possibilite o tratamento adequado da desordem, e os resultados da sua aplicação aos problemas citados acima para dois polímeros condutores dos mais estudados: as polianilinas e o politiofeno. No capítulo 2 enfocaremos o papel fundamental desempenhado pela desordem no mecanismo de condutividade das polianilinas. Mostraremos que a transição para o estado metálico pode ser obtida considerando-se a formação de uma rede bipolarônica desordenada, e que a estrutura eletrônica correspondente é coerente com a maioria dos dados experimentais observados para este material. A transição isolante-metal é caracterizada pela obtenção nestes cálculos de estados espacialmente estendidos na região da energia de Fermi. A ausência de localização em um sistema desordenado quase unidimensional é um resultado surpreendente considerando-se o Teorema de Anderson e abre uma nova perspectiva do ponto de vista da condutividade elétrica para os sistemas unidimensionais. Estes resultados foram depois corroborados por Phillips e Wu [40,41] e Shulz *et al* [42].

O capítulo 3 é dedicado ao estudo das modificações na estrutura eletrônica do politiofeno induzidas pela presença de defeitos de ligação entre os anéis decorrentes do processo de polimerização. Investigaremos as possíveis alterações na geometria da cadeia induzidas pela

presença de um tipo de defeito de ligação mais provável, como também a influência da distribuição aleatória destas ligações irregulares nas propriedades de transporte do polímero. Para este fim analisaremos a extensão espacial dos estados de valência de energia mais alta para as cadeias uniformes e com defeitos de ligação.

Finalizando, o capítulo 4 é dedicado ao fenômeno do termocromismo, ou seja, da mudança de coloração associada à variação da temperatura, observado em derivados solúveis de politiofeno. A variação da posição em energia do pico mais intenso do espectro de absorção destes materiais está associada a modificações reversíveis do comprimento de conjugação provocadas pela ocorrência de defeitos conformacionais (rotação dos anéis de tiofeno em torno das ligações entre anéis) induzidos termicamente. Um modelo estatístico clássico será utilizado para simular a conformação da cadeia em função da temperatura; a modificação no valor da energia da primeira transição óptica correspondente será obtida a partir do cálculo da estrutura eletrônica da cadeia (não periódica). Assim a evolução do *gap* óptico com a temperatura poderá ser estudada.

As conclusões finais deste trabalho serão apresentadas no último capítulo, onde analisaremos a eficiência da metodologia desenvolvida bem como as perspectivas de utilização em outros problemas de interesse.

REFERÊNCIAS

- 1 W.A. Little, *Phys. Rev.* **134**, A1416(1964).
- 2 V.V. Walatka, M.M. Labes e J.H. Perlstein, *Phys. Rev. Lett.* **31**, 1139(1973).
- 3 R.L. Greene, G.B. Street e L.J. Suter, *Phys. Rev. Lett.* **34**, 577(1984).
- 4 C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau e A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098(1977).
- 5 W.D. Gill, W. Bludau, R.H. Geiss, P.M. Grant, R.L. Greene, J.J. Mayerle e G.B. Street, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 1305(1977).
- 6 B. Scrosati, *Prog. Sol. St. Chem.* **18**, 1(1988).
- 7 A.O. Patil, A.J. Heeger e F. Wudl, *Chem. Rev.* **88**, 183(1988).
- 8 L. Salem, *The molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*, W.A. Benjamin Inc., Massachussetts, 1966, Cap. 1.
- 9 Para uma revisão veja S. Roth e H. Bleier, *Adv. in Phys.* **36**, 385(1987).
- 10 J. Orenstein e G.L. Baker, *Phys. Rev. Lett.* **49**, 1043(1982).
- 11 W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1698(1979); *Phys. Rev. B* **22**, 2099(1981).
- 12 M.J. Rice, *Phys. Lett. A* **71**, 152(1979).
- 13 S. Brazovskii, *JETP Lett.* **28**, 656(1978).
- 14 J.L. Brédas e G.B. Street, *Acc. Chem. Res.* **18**, 309(1985).
- 15 S. Etemad, A.J. Heeger e A.G. MacDiarmid, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **33**, 443(1982).
- 16 Münstedt, *Electronic Properties of Polymers and Related Compounds*, ed. por H. Kuzmany, M. Mehring e S. Roth (ed.), Springer-Verlag, p. 8, 1985.
- 17 J.H. Burroughes, C.A. Jones, R.N. Friend, *Nature* **335**, 137(1988).
- 18 A. Assadi, C. Svensson, M. Willander, O. Inganäs, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 195(1988).

- 19 G. Horowitz, D. Fichou, X. Peng, F. Garnier, *Solid State Commun.* 72, 381(1989); G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou, F. Garnier, *J. Appl. Phys.* 67, 528(1990).
- 20 F. Garnier, G. Horowitz, X. Peng e D. Fichou, *Adv. Mater.* 2, 592(1990).
- 21 R.L. Ensenbaumer, K.Y. Jen e R. Oboodi, *Synth. Met.* 15, 169(1986).
- 22 S. Hotta, S.D.D.V. Rughooputh, A.J. Heeger e F. Wudl, *Macromolecules* 20, 212(1987).
- 23 M. Nowak, S.D.D.V. Rughooputh, S. Hotta e A.J. Heeger, *Macromolecules* 20, 965(1987).
- 24 M.-A. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, *Synth. Met.* 14, 289(1986).
- 25 H.S. Nalwa, *Synth. Met.* 35, 387(1990).
- 26 A. Andreatta, A.J. Heeger e P. Smith, *Polymer* (a ser publicado).
- 27 J. Moulton, P. Smith e A. J. Heeger, a ser publicado.
- 28 Para uma revisão geral do uso de polímeros eletroativos na área de óptica não linear consultar: (a) S.D. Chemla e J. Zyss, *Nonlinear Optical Properties of Organic Polymeric Materials*, Academic, New York, 1987; (b) P. Prasad e D.R. Ulrich, *Nonlinear Optical and Electroactive Polymers*, Plenum, New York, 1988.
- 29 J.L. Brédas e R.R. Chance (ed.), *Conjugated Polymeric Materials: Opportunities in Electronics, Optoelectronics and Molecular Electronics*, Kluwer, Dordrecht, 1990.
- 30 L. Rothberg, T. M. Jedju, S. Etemad e G.L. Baker, *Phys. Rev. Lett.* 57, 3229(1986); *Phys. Rev. B* 36, 7529(1987).
- 31 F.L. Carter (ed.), *Molecular Electronic Devices*, Marcel Dekker, New York, 1982.
- 32 S. Roth, *Synth. Met.* 21, 51(1987).
- 33 T.J. Skotheim (ed.), *Handbook of Conducting Polymers*, Vol. I, Marcel Dekker, New York, 1986.
- 34 A.J. Heeger, *Comm. Solid State Phys.* 10, 53(1981).
- 35 C.C.J. Roothan, *Rev. Mod. Phys.* 23, 69(1951).

- 36 J.A. Pople, D.L. Beveridge e P.A. Dobosh, *J. Chem. Phys.* 47, 2026(1967).
- 37 R.L. Ellis, G. Kuehnlenz e H.H. Jafe, *Theor. Chim. Acta* 26, 131(1972).
- 38 M.J.S. Dewar e W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899 (1977).
- 39 G. Nicolas e Ph. Durand, *J. Chem. Phys.* 70, 2020(1979); 72, 453(1980).
- 40 H.-L. Wu e P. Phillips, *J. Chem. Phys.* 93, 7369(1990), *Phys. Rev. Lett.* 66, 1366(1991).
- 41 P. Phillips e H.-L. Wu, *Science* 252, 1805(1991).
- 42 P.A. Schulz, D.S. Galvão e M.J. Caldas, *Phys. Rev. B* 44, 6073(1991).

Capítulo 2

O papel da desordem no mecanismo de condutividade das polianilinas

2.1 Introdução

As polianilinas constituem uma classe de polímeros conjugados de grande interesse acadêmico e tecnológico pelas suas propriedades incomuns [1]. O nome polianilina engloba uma família de compostos onde anéis de seis átomos de carbono (C_6H_4) de caráter aromático ou quinona são conectados entre si por átomos de nitrogênio. O fato do nitrogênio se apresentar com grau de oxidação diferente quando forma ligações químicas com o carbono permite a formação de compostos estruturalmente semelhantes mas com comportamento óptico e eletrônico bastante diversificados. As polianilinas são um bom exemplo disso, onde temos em uma mesma família, em função do grau de oxidação, (ou ainda a proporção relativa entre os grupos aromáticos e quinona) polímeros cujo *gap* óptico varia de 3.6 à 1.5 eV: a forma reduzida leucoesmeraldina (que conta apenas com anéis de caráter aromático - Fig. 2.1a), a forma parcialmente oxidada esmeraldina (Fig. 2.1b, onde tem-se uma proporção de 1:3 entre anéis de caráter quinona e de caráter aromático) e finalmente a pernigranilina (para a qual a concentração dos grupos aromáticos e quinona é idêntica,

Fig. 2.1c), que corresponde à forma totalmente oxidada.

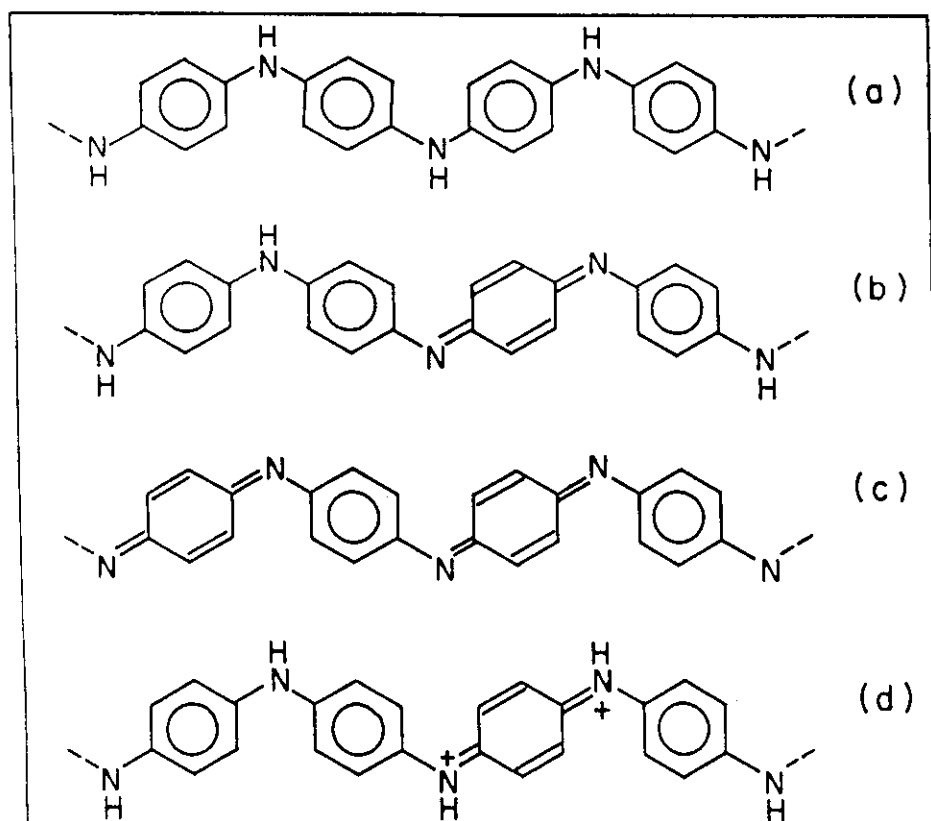


Fig. 2.1: Esquema da conformação química da (a) leucoesmeraldina, (b) esmeraldina, (c) pernigranilina e (d) esmeraldina protonada considerando-se a formação de bipólarons.

As polianilinas são conhecidas há quase 120 anos [2], sendo inicialmente sintetizadas a partir da oxidação da anilina - um corante de larga aplicação - em meio ácido [3-8]. Entretanto somente na última década sua importância como polímero condutor de características únicas foi evidenciada. Um aumento da condutividade elétrica à temperatura ambiente de onze ordens de grandeza (de 10^{-10} a 10 S.cm⁻¹) é observado como consequência do tratamento ácido, ou de oxidação eletroquímica, ou ambos [9,10]. O tratamento ácido está associado à protonação das cadeias, preservando o estado de oxidação [9], enquanto que

as reações eletroquímicas podem tanto oxidar como protonar o material [10]. A dopagem ocorre então sem modificação do número total de elétrons no sistema, diferentemente da dopagem redox usual para os demais polímeros condutores. Entretanto, a transição isolante-metal é bem caracterizada como no caso do poliacetileno e do politiofeno pela observação de susceptibilidade paramagnética do tipo Pauli no estado condutor [11,12].

Além das características acima mencionadas as polianilinas apresentam uma série de propriedades do ponto de vista prático que contribuíram bastante para o grande interesse que estes polímeros têm despertado. Embora insolúveis quando sintetizadas por via eletroquímica, as amostras obtidas quimicamente através da oxidação da anilina em meio ácido são solúveis, contribuindo portanto para a processabilidade do material. Elas apresentam ainda uma boa estabilidade ambiental, outra característica muito importante para aplicações práticas de polímeros condutores. A sua química especial de oxi-redução associada com a possibilidade de se variar a condutividade a partir da protonação/desprotonação das cadeias transformou as polianilinas em uma nova classe de materiais para utilização como eletrodos de baterias eletroquímicas [13]. Uma série de outras aplicações têm sido propostas; como material para mostradores, baseadas nas suas características eletrocromáticas [14], em heterojunções com semi-condutores inorgânicos [15] ou ainda em litografia [16].

Como nas áreas de metais e semicondutores, a utilização de métodos teóricos para investigação da estrutura eletrônica se constitui numa importante ferramenta para a compreensão dos aspectos físicos e químicos fundamentais relacionados aos polímeros conjugados. Uma série de técnicas baseadas principalmente em cálculos auto-consistentes de orbitais moleculares para pequenos oligômeros [17-20] ou ainda em cálculos de bandas para polímeros infinitos (no limite de Bloch) [20-23] vêm sendo utilizadas no estudo da estrutura eletrônica das polianilinas. A aplicação destas técnicas implica entretanto no estudo de cadeias estru-

turalmente ordenadas; o modelo mais utilizado para a descrição da transição isolante-metal assume por exemplo que a protonação está associada a um processo de formação em etapas de uma rede ordenada de defeitos do tipo pólaron, dando origem à chamada rede polarônica [23].

A formação de uma rede polarônica ordenada implicaria no aparecimento de uma densidade de estados finita na região da energia de Fermi (condição necessária mas não suficiente para caracterizar o estado metálico), mas este modelo é incompatível com dados experimentais relativos ao processo de protonação. Dentre eles podemos citar resultados recentes de medidas de absorção óptica que indicam um aumento da energia da primeira transição óptica com o aumento da protonação, sugerindo uma transição entre a banda de valência e estados no *gap* [24] - inexistentes se considerarmos o modelo da rede polarônica - como também dados de ressonância de spin eletrônico que evidenciam essencialmente o surgimento de bipólaron no processo de protonação [25]. Acreditamos que os problemas mencionados provêm da consideração que os processos de oxidação e protonação levam à formação de um material estruturalmente ordenado. Como discutiremos em detalhe no próximo item deste capítulo a presença de desordem nas polianilinas, ao nosso ver uma hipótese mais razoável dadas as condições inerentes aos métodos de síntese e ao tratamento ácido, é fundamental para a descrição das propriedades eletrônicas destes materiais [26].

2.2 A transição isolante-metal na polianilina

Como discutimos no capítulo de introdução, a dopagem em sistemas conjugados está associada à criação de distorções locais da cadeia em torno da carga excedente “transferida” para (ou pelo) dopante. A formação de sólitons, pólarons e bipólaron é largamente sus-

tentada por uma série de evidências experimentais, especialmente as medidas de absorção óptica [27-30], uma vez que cada um destes chamados defeitos conformacionais apresenta uma assinatura característica. No caso das polianilinas que apresentam, à exceção da pernigranilina, estado fundamental não degenerado a dopagem protônica está associada à formação de pólarons e bipólarons. O par isolado (*lone pair*) dos átomos de nitrogênio se constitui, segundo uma intuição química simples, no sítio preferencial para a adição dos prótons. O átomo de nitrogênio conta com cinco elétrons de valência, um a mais que o carbono; as configurações eletrônicas associadas às diferentes hibridizações apresentam portanto um orbital não ligante duplamente ocupado, o par isolado. Considerando-se os nitrogênios amina (-NH-), o *lone pair* ocupa um orbital $2p_z$, enquanto que nos nitrogênios imina (-N=) ele ocupa um orbital hibridizado do tipo *aza* (sp^2) que é ortogonal ao orbital $2p_z$. O par isolado é portanto mais ativo como sítio preferencial para adição de prótons nos nitrogênios imina. Ainda, quando aplicado à leucoesmeraldina (que conta apenas com nitrogênios amina, -NH-) o tratamento ácido não provoca aumento significativo no valor da condutividade elétrica [31], ao contrário do que se observa para a esmeraldina.

Assim, afim de investigar a influência do tratamento ácido na estrutura eletrônica da esmeraldina, consideramos a formação de bipólarons (e também de pólarons) a partir da protonação dos nitrogênios imina ao longo de cadeias extensas estruturalmente desordenadas. Mais explicitamente, o termo desordem estrutural indica que a distribuição das unidades reduzidas ($-C_6H_4-NH-C_6H_4-NH-$) e oxidadas ($-C_6H_4-N=C_6H_4=N-$) presentes em igual proporção nas cadeias de esmeraldina é aleatória.

A ausência de simetria translacional em sistemas quase unidimensionais extensos inviabiliza obviamente a utilização de cálculos de banda no estudo da estrutura eletrônica de cadeias de polianilina como as discutidas acima como também de métodos tradicionais

auto-consistentes de química quântica, em função do grande número de orbitais envolvidos. Assim, nos decidimos pela utilização da técnica NFC (*Negative Factor Counting*) em função da sua adequação ao tratamento de cadeias desordenadas. A técnica foi originalmente proposta por Dean [32] no estudo de propriedades vibracionais de ligas binárias aleatórias (em uma dimensão) e foi estendida posteriormente ao estudo de propriedades eletrônicas de sistemas desordenados [33,34]. Sendo baseada no teorema do autovalor negativo demonstrado por Dean (vide Apêndice A), a técnica NFC permite conhecer o número de autovalores de uma matriz simétrica real menores que um dado valor λ através de um algoritmo que evita a diagonalização da matriz completa. Aplicada à matriz de Fock, o método fornece a densidade de estados eletrônicos variando-se λ sobre todo o espectro de energia.

Outro ponto importante a ressaltar sobre a utilização da técnica NFC é que a sua aplicação não introduz nenhuma aproximação ou simplificação no cálculo da densidade de estados eletrônicos além daquelas inerentes ao Hamiltoniano escolhido. Neste problema as interações eletrônicas são descritas com base no Hamiltoniano Hückel.

O modelo Hückel [35] se restringe aos elétrons de valência de simetria π , ou seja, os orbitais moleculares são expandidos numa base constituída por um orbital p_z por átomo. As interações de troca não são tratadas explicitamente e apenas as interações entre primeiros vizinhos é considerada. O recobrimento entre os orbitais atômicos geralmente é desprezado. Assim, os elementos de matriz do hamiltoniano monoeletrônico, do tipo *tight-binding*, são dados por:

$$H_{ii} = \alpha_i$$

$$H_{ij} = \beta_{ij} \quad \text{para } j = i \pm 1$$

Os parâmetros α , conhecidos como integrais de Coulomb, representam a energia efetiva

de um elétron ligado no orbital p_z do átomo correspondente. Eles são parâmetros empíricos e seu valor é da mesma ordem de grandeza que as energias de ionização dos elétrons p_z . Os termos de *hopping* dados pelas integrais de ressonância β são também determinados empiricamente. A parametrização escolhida para este trabalho é a de Streitwieser [36], uma vez que ela trata de maneira diferenciada os nitrogênios amina e imina e especialmente o nitrogênio imina protonado, o que é de extrema importância para uma descrição qualitativa precisa do espectro de valência das polianilinas.

Embora o esqueleto das cadeias de polianilina não seja planar - não existindo portanto separação efetiva σ - π - a utilização de um método de elétrons π como o modelo Hückel é corroborada por cálculos mais sofisticados realizados para alguns oligômeros utilizando o modelo INDO (*intermediate neglect of differential overlap*) [20]. Resultados teóricos [21] mostram que os ângulos diedrais entre os anéis fenil e o plano formado pelos átomos de nitrogênio (dados de difração de raios-X [37] em tetrâmeros de anilina confirmam a coplanaridade destes átomos) são da ordem de 30° . Entretanto a análise dos últimos orbitais de valência fornecidos pelos cálculos INDO para dímeros de polianilina mostram que eles são formados basicamente a partir dos orbitais p_z dos átomos de carbono e nitrogênio. Além disso, resultados obtidos por Stafström e Brédas [20] mostraram que a estrutura eletrônica das polianilinas não depende sensivelmente dos ângulos diedrais, justificando portanto a separação σ - π adotada.

Assim, nós utilizamos a teoria Hückel acoplada à técnica NFC no estudo de cadeias de até 200 anéis (ou 100 unidades) de polianilina no espaço real, considerando o tratamento de cadeias *estruturalmente desordenadas* variando a composição entre as unidades reduzidas e oxidadas, obtendo-se desde cadeias de leucoesmeraldina até as de esmeraldina. Para as cadeias de esmeraldina desordenadas consideramos ainda a protonação aleatória gradual

aos pares dos nitrogênios imina das unidades oxidadas. A matriz de Fock destes sistemas é construída diretamente através do auxílio de um gerador de números randômicos e do conhecimento da concentração de cada unidade ao longo da cadeia. A distribuição de carga para orbitais moleculares de interesse foi calculada através do método de iteração inversa (vide Apêndice A para uma descrição detalhada dos métodos).

Cálculos preliminares utilizando-se a mesma parametrização comentada acima para a teoria Hückel foram realizados para os polímeros infinitos (no limite de Bloch) leucoesmeraldina, esmeraldina e esmeraldina totalmente protonada (as células unitárias correspondentes são relacionadas na Fig. 2.1). Os resultados obtidos servem como referência para os cálculos NFC das cadeias regulares finitas e permitem avaliar a eficiência da parametrização escolhida. Eles são apresentados na Fig. 2.2 e concordam qualitativamente com outros resultados já publicados [20-23]. As curvas de densidade de estados eletrônicos calculadas para a leucoesmeraldina (Fig. 2.2a) evidenciam a deslocalização da sua banda de valência de energia mais alta e a caracterizam como um isolante com *gap* de aproximadamente 1.2β (como comentamos acima o valor da integral de ressonância é ajustado de modo a reproduzir o espectro de valência de moléculas modelo; o valor de referência utilizado é o do carbono numa molécula de benzeno, que é de aproximadamente 2.5 eV). Para a esmeraldina ordenada podemos observar a partir da Fig. 2.2b o aparecimento de uma nova banda não preenchida na região do *gap* da leucoesmeraldina. Lembramos que a esmeraldina ordenada apresenta uma célula unitária duas vezes maior que a leucoesmeraldina (duas unidades ao invés de uma) e conta com dois elétrons a menos. Assim esta nova banda é formada a partir da banda de valência da leucoesmeraldina no processo de oxidação. A esmeraldina pode então ser caracterizada como um semiconductor intrínseco em função da forte redução do valor do *gap* com relação à leucoesmeraldina. Os valores observados experimentalmente

para a energia da primeira transição óptica são de aproximadamente 1.5 eV [39] e 3.6 eV [40] para a esmeraldina e a leucoesmeraldina respectivamente.

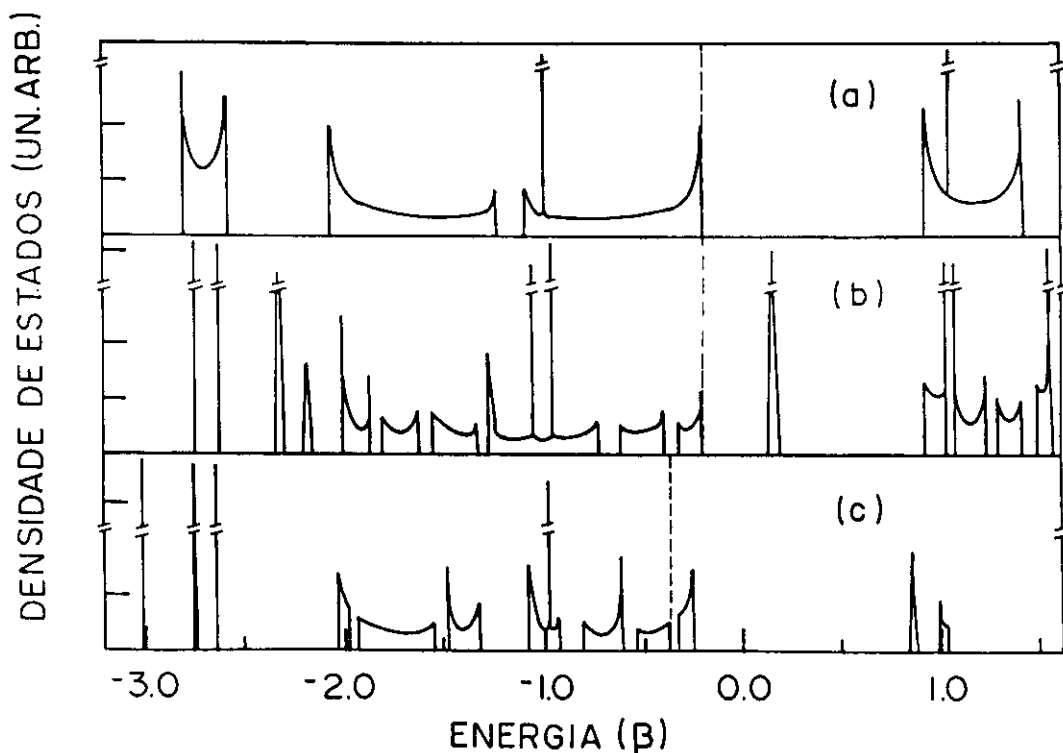


Fig. 2.2: Densidade de estados obtida com a Teoria Hückel no limite de Bloch para (a) leucoesmeraldina, (b) esmeraldina e (c) esmeraldina totalmente protonada. Energia em unidades de β . A linha tracejada marca a posição da energia de Fermi.

Finalmente a protonação completa da esmeraldina ordenada provoca um deslocamento quase rígido das bandas, a primeira banda de condução passa a ter uma energia mais baixa que o topo da banda de valência da cadeia não protonada, conforme podemos observar na Fig. 2.2c. Este deslocamento rígido dos níveis eletrônicos associados à protonação foi também observado em cálculos INDO para dímeros e tetrâmeros de anilina [41], garantindo que os nossos resultados não são artificialmente decorrentes da parametrização utilizada. Entretanto, os resultados mostram que a esmeraldina ordenada totalmente protonada con-

tinua sendo um semicondutor, sem apresentar cruzamento de bandas no energia de Fermi.

Resultados similares obtidos por cálculos de banda utilizando-se o método VEH (*Valence Effective Hamiltonian*), levaram Stafström *et al* [23] a postular a “rede polarônica” para a explicação do comportamento metálico da esmeraldina protonada. Este modelo baseia-se numa transição em duas etapas dos bipólarons isolados, formados inicialmente no processo de tratamento ácido pela protonação dos nitrogênios imina vizinhos aos anéis quinona, para uma rede polarônica (Fig. 2.3). A primeira etapa segue da instabilidade, sustentada pelos autores, do bipólaron (Fig. 2.3b) com relação a formação de um par de pólarons (Fig. 2.3c); a separação destes últimos fazendo surgir a rede polarônica corresponde à segunda etapa. A nova célula unitária, da mesma extensão que a da leucoesmeraldina, dá origem a uma banda de valência semi-preenchida; os pólarons isolados seriam então os responsáveis pela susceptibilidade de Pauli observada no estado condutor.

A interpretação do aumento da condutividade elétrica das polianilinas baseada na rede polarônica é entretanto inconsistente com uma série de dados experimentais, conforme comentamos no início do capítulo. Além disso, a formação da rede polarônica depende da existência de uma ordem de longo alcance nas cadeias de esmeraldina. Nós estamos propondo, como discutido abaixo, que o comportamento semicondutor da esmeraldina protonada decorre da suposição irrealística de um polímero ordenado. Se os efeitos de desordem são considerados, é possível obter comportamento metálico para a esmeraldina protonada.

Passemos então ao estudo de cadeias estruturalmente desordenadas de polianilina. Apresentamos na Fig. 2.4 os resultados obtidos para a densidade de estados eletrônicos através da técnica NFC para o processo de oxidação gradativa de cadeias de 200 anéis de leucoesmeraldina até a obtenção de cadeias de esmeraldina *desordenadas*. Este estudo é feito variando-se a proporção relativa entre o número total de unidades oxidadas e o de

unidades reduzidas que são distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia.

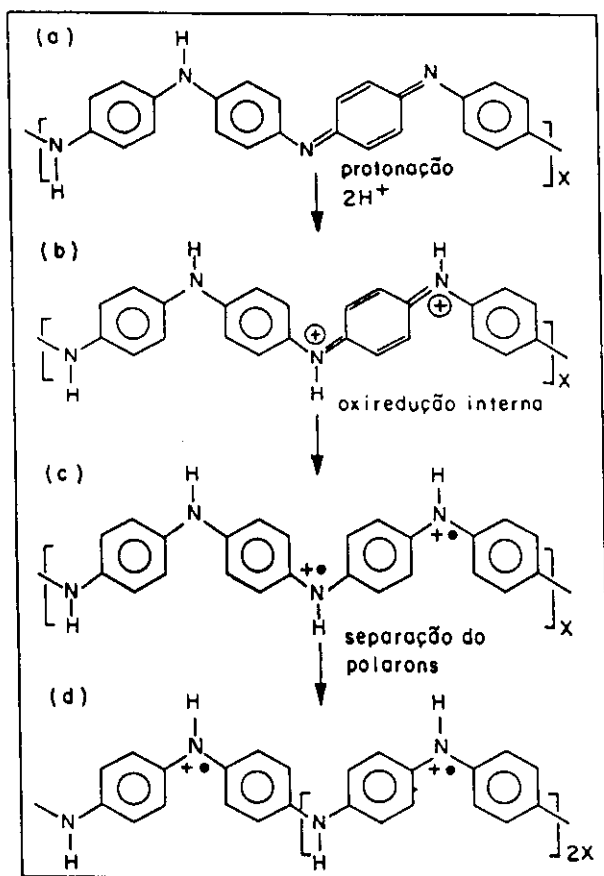


Fig. 2.3: Esquema mostrando a formação da rede polarônica na esmeraldina sob dopagem. Em (a) a cadeia antes da protonação; de (b) a (d) depois de 50% de protonação com: (b) formação de bipólaron, (c) formação de pólarons e (d) separação dos pólarons resultando na rede polarônica.

Podemos acompanhar a partir da Fig. 2.4 a formação da primeira banda de condução da esmeraldina a partir de estados que são provenientes da banda de valência da leucoesmeraldina, uma vez que o número de elétrons π é menor na esmeraldina (uma unidade oxidada

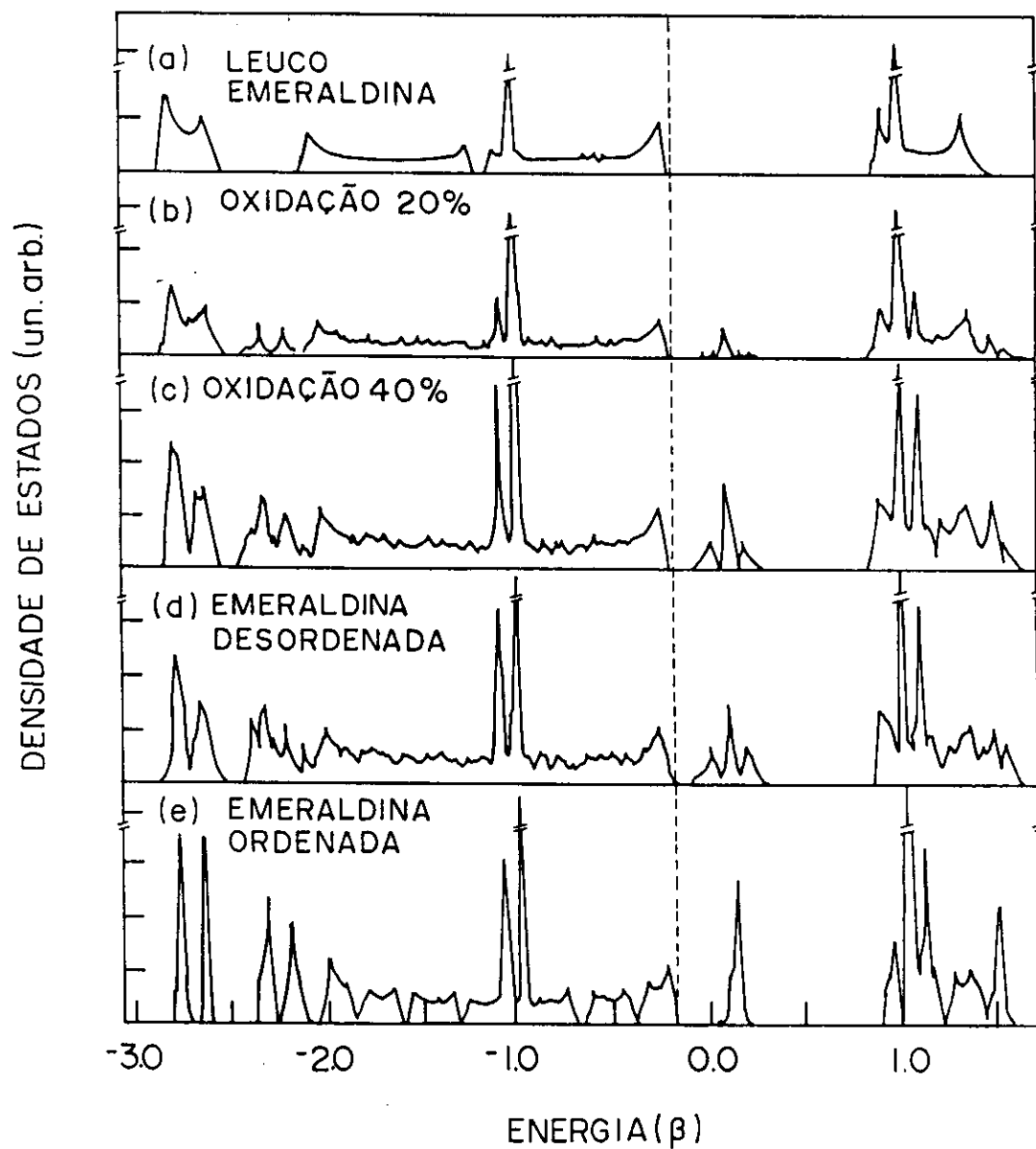


Fig. 2.4: Densidade de estados obtida com a técnica NFC para o processo de oxidação da polianilina partindo em (a) da leucoesmeraldina até a esmeraldina desordenada em (d). O efeito do ordenamento artificial da esmeraldina pode ser visto em (e) para comparação com os cálculos de estrutura de banda. Energia em unidades de β . A linha tracejada marca a posição da energia de Fermi.

apresenta dois elétrons π a menos que uma unidade reduzida). Embora estes estados sejam inicialmente localizados, eles se misturam dando origem à uma banda mais extensa conforme podemos notar pelo pico estruturado que aparece na densidade de estados da esmeraldina (Fig. 2.4d) a $\approx 0.4\beta$ do topo da banda de valência. A estrutura e a largura desta nova banda correspondem ao primeiro pico observado no espectro de absorção das esmeraldinas a ≈ 1.5 eV [38-40,42], que apresenta ainda um outro pico mais largo em torno de 4 eV. Comparando-se então a Fig. 2.4d com a Fig. 2.4e, que mostra a densidade de estados obtida para a esmeraldina ordenada usando a mesma técnica que a empregada para os casos desordenados, ou ainda com a densidade de estados calculada para o polímero infinito (Fig. 2.2b), podemos concluir que o pico de absorção de energia mais baixa está intimamente ligado à desordem estrutural. Devemos ainda ressaltar que a posição da energia de Fermi permanece praticamente inalterada durante o processo de oxidação, embora os estados do topo da banda de valência passem a ser espacialmente localizados (o conhecido efeito de *band tailing* [43] em sistemas desordenados); o material tem propriedades de semicondutor amorfo.

Dando prosseguimento ao nosso estudo, consideramos o processo do tratamento ácido da esmeraldina (estruturalmente desordenada) a partir da protonação randômica dos nitrogênios imina aos pares, *i.e.*, da formação de uma rede bipolarônica desordenada. Os resultados são apresentados na Fig. 2.5. Como podemos observar **a protonação leva a um deslocamento da energia de Fermi para dentro da região de estados localizados do topo da banda de valência (*band tail*)**. Em consequência deste efeito podemos esperar um ligeiro aumento da condutividade elétrica (mediada por buracos) bem como de susceptibilidade do tipo Pauli, alterações confirmadas experimentalmente no processo de protonação [9,10,31]. Um aumento da energia do pico de absorção a 0.4β seria observado

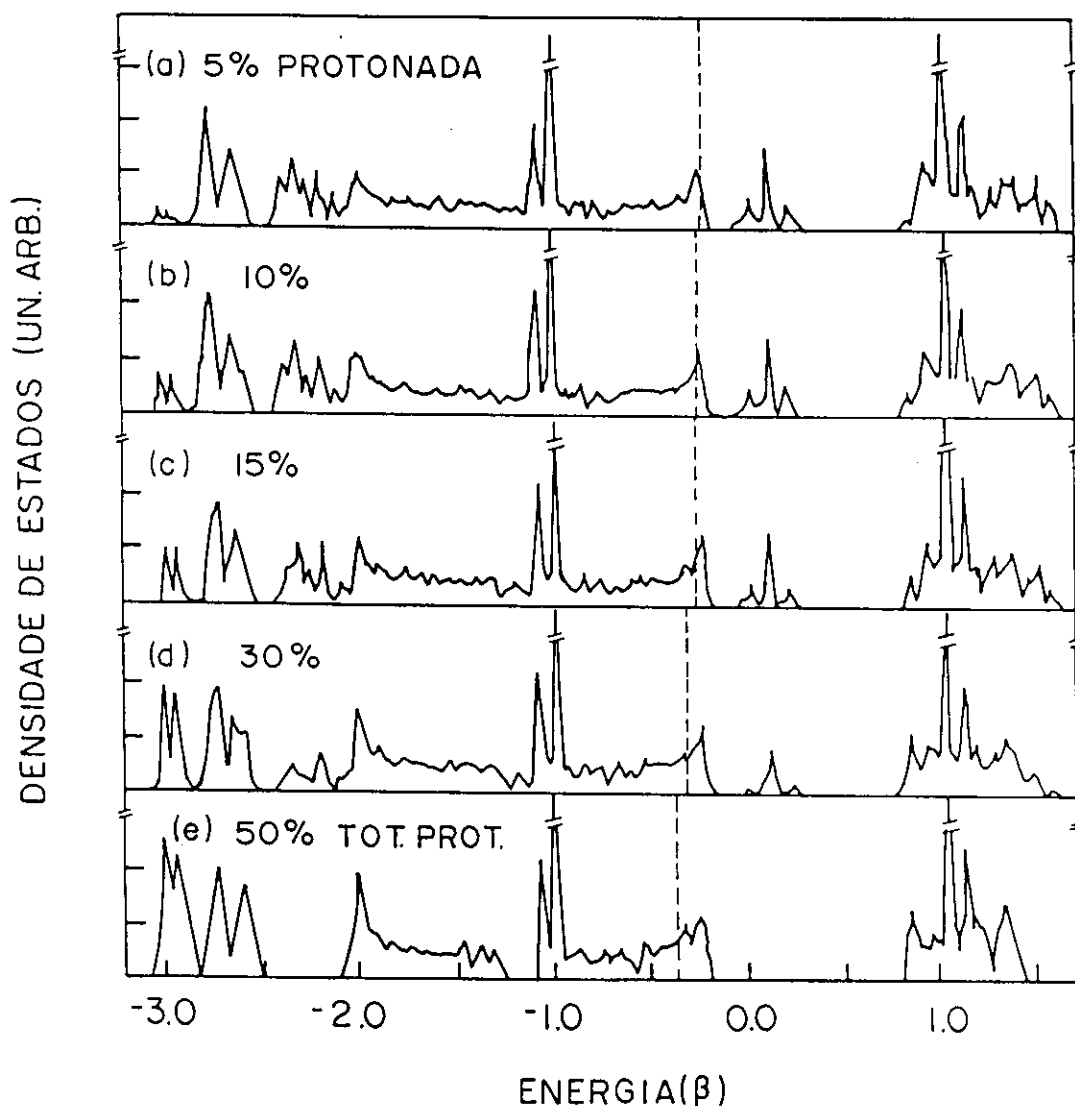


Fig. 2.5: Densidade de estados obtida com a técnica NFC para o processo de protonação aleatória da esmeraldina desordenada. O grau de protonação varia de 5% em (a) a 50% em (e). Energia em unidades de β . A linha tracejada marca a posição da energia de Fermi.

em função do afundamento da energia de Fermi; além disso o surgimento de novos estados no *gap* da leucoesmeraldina na vizinhança da banda de condução deve responder pelo aparecimento de um novo pico de absorção a energias mais altas com a protonação da

cadeia. Estas modificações no espectro de absorção óptica são também documentadas experimentalmente, como o surgimento de uma nova banda de absorção em torno de 3 eV [38-40].

A distribuição espacial dos estados da região da energia de Fermi foi monitorada através da utilização da técnica de iteração inversa para os diversos graus de protonação; verificamos que quando este atinge a faixa de 10 a 15% dos nitrogênios, **a transição para o estado de condutividade metálica fica caracterizada através da presença da energia de Fermi em uma região de estados espacialmente estendidos**. A partir desse limiar do grau de protonação da cadeia os estados vizinhos à energia de Fermi são sempre espacialmente estendidos. Vale a pena ressaltar que as principais conclusões acima discutidas não se restringem à formação de bipólarons no processo de protonação. Cálculos realizados considerando-se a presença de pólarons isolados ou ainda de pólarons e bipólarons mostraram que na ausência destes últimos o afundamento da energia de Fermi ocorre numa taxa muito menor.

Estes resultados prevêem de maneira satisfatória o comportamento da densidade de estados da banda de valência em função do potencial eletroquímico. Medidas de ressonância eletrônica de spin e absorção óptica [24] mostraram que, para duas amostras de polianilina com o mesmo grau de oxidação, aquela que apresenta maior valor para a densidade de estados na energia de Fermi (correspondente ao nosso modelo à energia de Fermi mais deslocada para dentro da banda de valência) apresenta também uma energia mais alta para a primeira transição óptica. Monkman *et al* [24] observaram ainda que esta transição é bem delineada e intensa, sugerindo uma transição entre a banda de valência e estados no *gap*; exatamente o que as curvas de densidade de estados da Fig. 2.5 nos levam a concluir.

Com o aumento do grau de protonação a absorção a 0.4β característica da esmeraldina

não somente é deslocada para energias mais altas como também diminui em intensidade, em acordo novamente com resultados experimentais [39]. Esta banda desaparece para a cadeia totalmente protonada, como esperado a partir dos resultados do cálculo de bandas (comparar as Figs. 2.5e e 2.2c); entretanto a esmeraldina estruturalmente desordenada e protonada não se comporta como um semicondutor mesmo neste limite.

A existência de estados espacialmente estendidos para a polianilina aleatoriamente protonada parece a princípio contrária aos resultados conhecidos de Anderson [44] (e também de Mott e Twose [43]) que estabelecem que em uma rede unidimensional (1-D) desordenada todos os estados apresentam decaimento exponencial. A origem precisa destes estados foi explicada por Wu e Phillips [45] com base no modelo do dímero randômico [46] (*random dimer model - RDM*) que conjuntamente ao modelo da rede binária repulsiva [47] se constituem em modelos de desordem propostos recentemente que apresentam transições entre estados localizados-estados não localizados mesmo em uma dimensão. Os resultados do RDM mostram que em uma formulação *tight-binding* se as auto-energias são assinaladas aleatoriamente por pares de sítios da rede entre dois valores, existe um limiar separando estados de condução de estados isolantes. A origem da ausência de localização pode ser entendida como um efeito de ressonância, análoga à ressonância de transmissão existente entre dois potenciais do tipo função delta. Phillips e Wu mostraram [48] que este efeito é mantido quando dímeros são distribuídos aleatoriamente ao longo de uma cadeia linear, dando origem a $\sqrt{N}$ estados eletrônicos de condução onde N representa o número total de sítios da cadeia. Os resultados do RDM para a esmeraldina confirmaram a presença de estados deslocalizados na região da energia de Fermi para uma taxa de protonação similar à apresentada acima.

Além do RDM outros estudos teóricos têm sustentado a existência de estados de con-

dução em cadeias de esmeraldina estruturalmente desordenadas. Utilizando-se de cálculos de tunelamento a partir de um Hamiltoniano modelo do tipo *tigh-binding* Shulz *et al* [49] mostraram que o processo de protonação randômica em cadeias estruturalmente desordenadas de esmeraldina, como as consideradas neste capítulo, leva à obtenção de condutividade metálica, ao contrário do que ocorre em cadeias ordenadas. Os resultados deste trabalho demonstram a existência de estados eletrônicos deslocalizados em cadeias finitas de esmeraldina desordenadas. Um outro trabalho, realizado por Barone *et al* [50], baseia-se no estudo da propagação de uma partícula em um meio unidimensional dissipativo para a investigação do transporte eletrônico em cadeias de polianilina. Este modelo se caracteriza pelo tratamento de interações não elásticas no processo de transporte; ao contrário do estudo de tunelamento onde as probabilidades de transmissão estão relacionadas com a condutividade, neste caso é a comparação da energia final de um elétron após atravessar a cadeia (simulada pelo meio dissipativo) e a energia inicial que fornece informações sobre a mobilidade eletrônica. Novamente os resultados obtidos evidenciam que a desordem é o fator essencial na transição semiconductor-metal observada nas polianilinas.

Podemos então concluir a partir do estudo das propriedades eletrônicas de cadeias de polianilina que o modelo considerando a formação de bipólarons é capaz de descrever o aumento dramático da condutividade elétrica (do tipo p) observado no material sob oxidação e protonação **se os efeitos de desordem são convenientemente levados em consideração.**

Apesar da simplicidade do modelo utilizado, como por exemplo a utilização do modelo Hückel e a consideração de cadeias isoladas (desprezando portanto o acoplamento entre cadeias e as interações de empilhamento), os resultados obtidos possibilitam a interpretação qualitativa de uma série de medidas experimentais realizadas para as polianilinas: o caráter

isolante da leucoesmeraldina, o comportamento da absorção óptica da esmeraldina bem como o comportamento da condutividade elétrica da esmeraldina submetida à dopagem protônica. O uso da teoria Hückel no limite cristalino conjuntamente ao emprego da técnica NFC nos permitiu evidenciar claramente os efeitos da desordem. Estes resultados mostram que o procedimento adotado pode ser estendido a outros sistemas onde supõe-se que a desordem desempenhe um papel importante.

2.3 Efeitos da ordem de curto alcance

Como mostramos no item anterior, a desordem pode desempenhar um papel fundamental na transição isolante-metal observada para as polianilinas sob oxidação e tratamento ácido. O afundamento da energia de Fermi foi obtido a partir da protonação aleatória de uma cadeia estruturalmente desordenada de esmeraldina. Por outro lado Brédas *et al* alegaram [51], com base em dados experimentais não conclusivos de RMN - ^{15}N [52], que a formação de ilhas segregadas ao longo das cadeias de esmeraldina é altamente desfavorecida, sustentando portanto a hipótese de um material intrinsecamente ordenado. Discutiremos neste item a influência da desordem estrutural **intrínseca** nos resultados apresentados acima para a esmeraldina, a partir da introdução de um parâmetro de ordem de curto alcance que permite controlar a distribuição de unidades oxidadas e reduzidas ao longo da cadeia, possibilitando portanto interferir no ordenamento ou na segregação destas células (desordem não aleatória). Assim, esperamos com este estudo adicional poder discernir entre o papel desempenhado pela desordem estrutural intrínseca do papel da formação da rede bipolarônica desordenada no processo de protonação.

A distribuição das unidades ao longo da cadeia passa a ser feita considerando-se a

formação dos diversos pares distintos. As probabilidades de ocorrência das unidades oxidadas (p_o) e reduzidas (p_r) passam então a depender do caráter da célula anterior selecionada na formação da cadeia:

$$p_o = p_{oo} + p_{ro}$$

$$p_r = p_{rr} + p_{or}$$

onde os termos p_{oo} , p_{ro} , p_{rr} e p_{or} representam, respectivamente, as probabilidades de ocorrência sucessiva de duas unidades oxidadas, de uma unidade reduzida e uma oxidada, de duas unidades reduzidas e finalmente de uma unidade oxidada e de uma unidade reduzida (consideramos $p_{or} = p_{ro}$). As diversas estatísticas possíveis desde a construção de uma cadeia de esmeraldina ordenada ($p_{rr} = p_{oo} = 0$) até uma cadeia com as unidades totalmente segregadas ($p_{or} = 0$) são ditadas pelo parâmetro de correlação de pares σ [53] definido por:

$$\sigma = 1 - \frac{p_{or}}{p_o p_r}$$

Este parâmetro assume valores entre -1 e 1, correspondentes aos limites de ordenamento e segregação respectivamente. O caso randômico é reproduzido quando σ vale zero. O processo de protonação **aleatória** da cadeia construída a partir de uma estatística determinada (em função do valor de σ) é considerado *a posteriori*.

A densidade de estados foi então calculada utilizando-se a mesma metodologia comentada no item anterior para valores de σ diferentes de zero, ou seja, adotando-se distribuições não aleatórias das unidades oxidadas e reduzidas ao longo da cadeia. Consideramos ainda uma taxa de protonação de 10% a fim de estudar as influências do ordenamento estrutural ou da formação de aglomerados no processo de afundamento da energia de Fermi - responsável pela transição metálica - observada no caso randômico.

Apresentamos na Fig. 2.6 a curva de densidade de estados calculada para $\sigma = -0.5$, como também a correspondente ao caso randômico ($\sigma = 0$). Como podemos notar a partir da comparação das duas curvas, o processo de ordenamento intrínseco da esmeraldina não

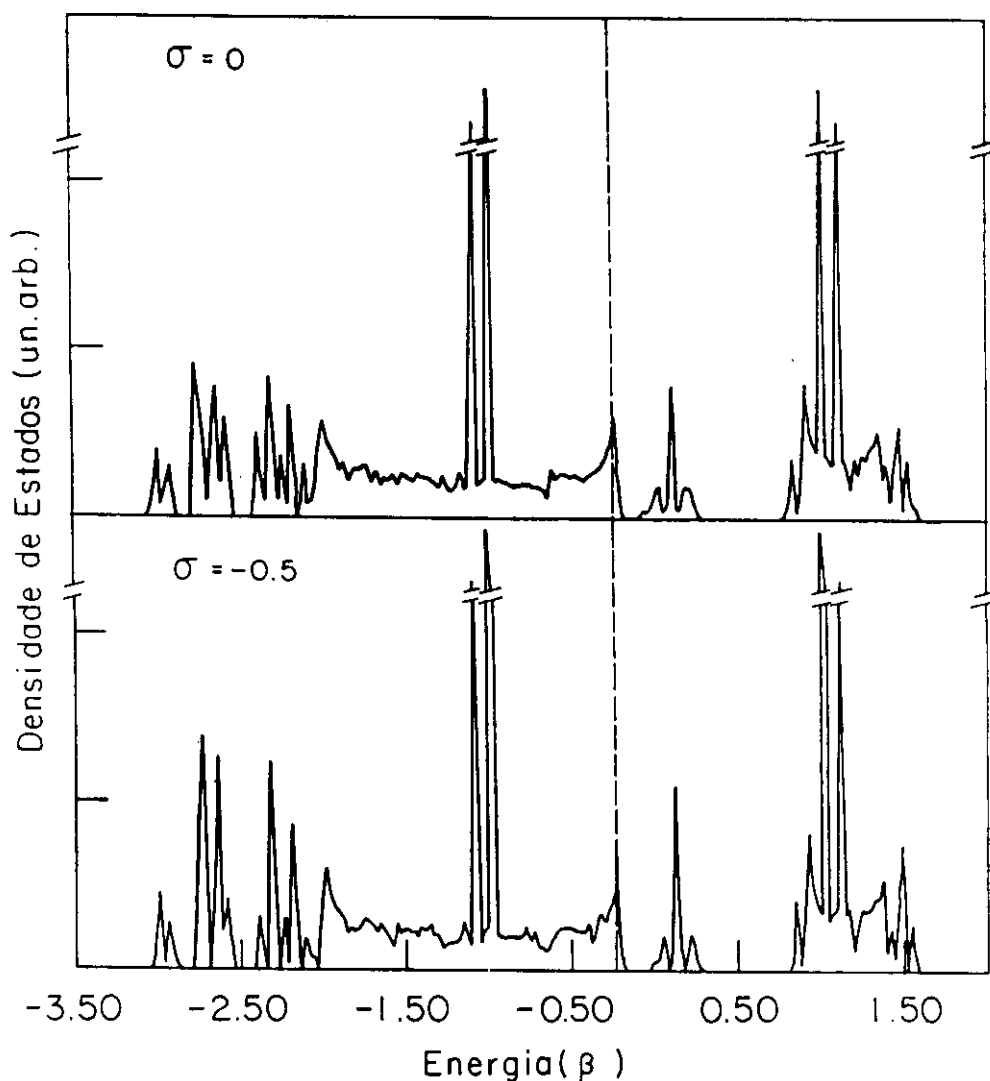


Fig. 2.6: Densidade de estados obtida com a técnica NFC para cadeias desordenadas de esmeraldina considerando-se uma distribuição randômica das unidades oxidadas e reduzidas ($\sigma = 0$) e um caso não randômico para o qual $\sigma = -0.5$; o grau de protonação é fixado em 10% dos nitrogênios. A linha tracejada marca a posição da energia de Fermi.

afeta significativamente as suas propriedades eletrônicas; o afundamento da energia de Fermi como também a extensão espacial dos estados da sua vizinhança continuam sendo observados. O espectro de absorção óptica não deve ser radicalmente modificado, uma vez que a densidade de estados permanece praticamente inalterada com relação ao caso randômico, tanto os estados de *gap* como os da antiga banda de condução da leucoesmeraldina. Vale a pena ressaltar que para esse valor de σ a formação de aglomerados é bastante restringida, a probabilidade de ocorrência de uma sequência de três unidades oxidadas sucessivas por exemplo é de 3.1% para $\sigma = -0.5$ contra 12.5% no caso randômico.

Nós consideramos também o caso da protonação de uma cadeia de esmeraldina estruturalmente **ordenada** ($\sigma = -1.0$). As curvas de densidade de estados para diversos graus de protonação são apresentadas na Fig. 2.7. Como resultado da protonação o afundamento da energia de Fermi continua sendo observado; **a formação da rede bipolarônica desordenada pode ser responsável pela transição isolante-metal mesmo em uma cadeia de esmeraldina inicialmente ordenada.** Entretanto como resultado do ordenamento intrínseco a primeira banda de condução a $\approx 0.4\beta$ do topo da banda de valência observada no caso randômico (associada ao primeiro pico da absorção óptica da esmeraldina) é deslocada para energias mais altas, conforme esperado do cálculo do polímero infinito no limite de Bloch (Fig. 2.2b).

Concluimos então que o ordenamento intrínseco da esmeraldina não altera os resultados discutidos no item anterior que nos permitem interpretar uma série de observações experimentais relativas à transição isolante-metal para a esmeraldina considerando-se a formação de uma rede bipolarônica desordenada como resultado do tratamento protônico. Entretanto a comparação das densidades de estados calculadas com os dados de absorção óptica nos levam a supor a presença de desordem (estrutural) intrínseca, provavelmente em menor

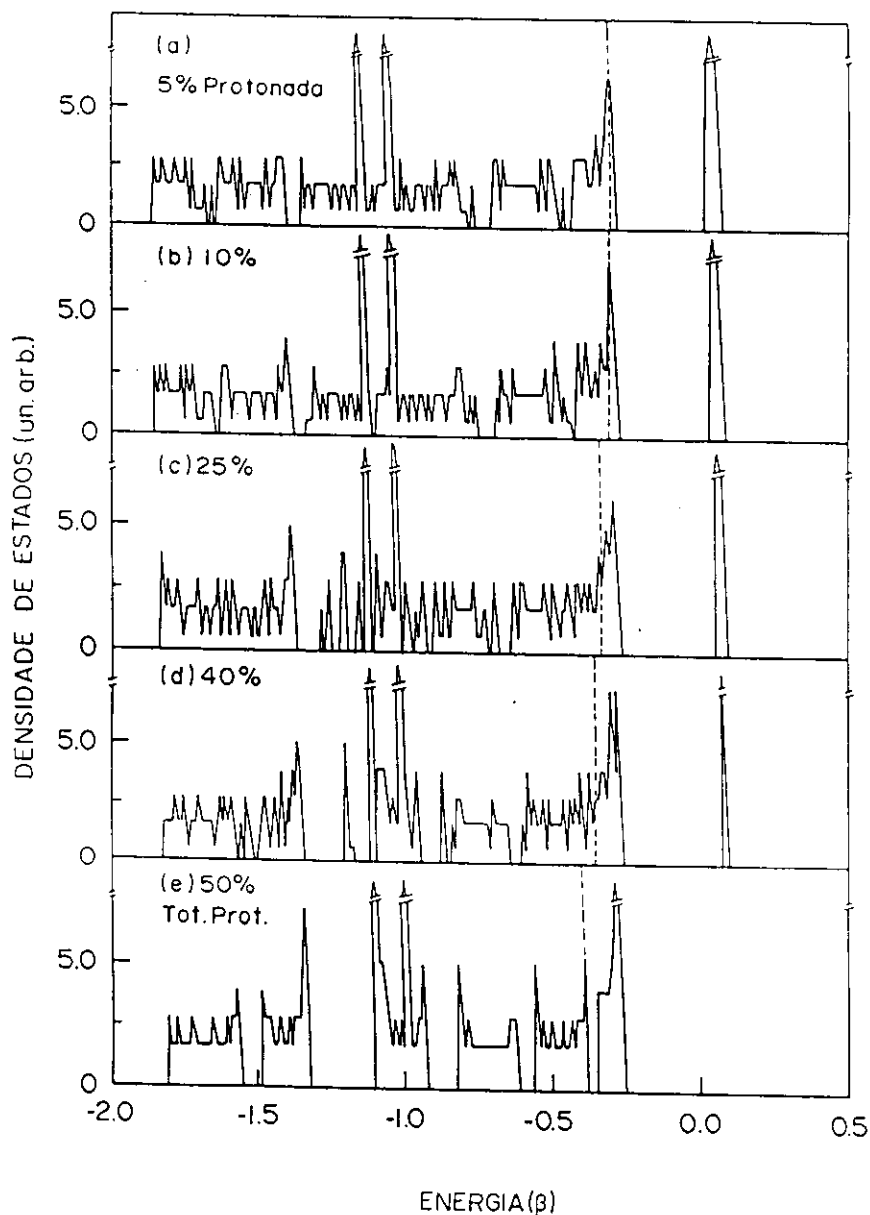


Fig. 2.7: Densidade de estados obtida com a técnica NFC para o processo de protonação aleatória da esmeraldina intrinsicamente ordenada. O grau de protonação varia de 5% em (a) a 50% (cadeia totalmente protonada) em (e). A linha tracejada marca a posição da energia de Fermi.

grau como o descrito acima para $\sigma = -0.5$.

REFERÊNCIAS

- 1 R. de Surville, M. Josefowicz, L.T. Yu, J. Perichon e R. Buvet, *Eletrochim. Acta* **13**, 1451(1968); J.P. Travers *et al*, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 195(1985).
- 2 H. Letheby, *J. Chem. Soc.* **15**, 161(1862).
- 3 J.J. Coquillion, *Compt. Rend.* **82**, 228(1876).
- 4 F. Goppelsroeder, *Compt. Rend.* **82**, 331(1876).
- 5 L. Gilchrist, *J. Phys. Chem.* **8**, 539(1904).
- 6 T. Yasui, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **10**, 306(1935).
- 7 J.W. Shipley e M.T. Rogers, *Can. J. Res. B* **17**, 147(1939).
- 8 M.A. Rosentiehl, *Ann. Chim. Phys.* **8**, 561(1976).
- 9 A.G. MacDiarmid, J.C. Chiang, A.F. Richter e A.J. Epstein, *Synth. Met.* **18**, 285(1987).
- 10 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); 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).
- 11 J.M. Ginder, A.F. Richter, A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Sol. St. Comm.* **63**, 97(1987).
- 12 F. Zuo, M. Angelopoulos, A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Phys. Rev. B* **36**, 3475(1987).
- 13 E.M. Genies, A.A. Syed e C. Tsintavis, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **121**, 211 (1985).
- 14 T. Kobayashi, H. Yoneyama e H. Tamura, *J. Electroanal. Chem.* **161**, 419(1984).
- 15 Y. Renkuan, Y. Hong, Z. Zheng e Z. Youdou, *Synth. Met.* **41-43**, 731(1991).
- 16 M. Angelopoulos e J.M. Shaw, *Synth. Met.* **41-43**, 1109(1991).
- 17 B. Sjögren e S. Stafström, *J. Chem. Phys.* **88**, 3840(1988).

- 18 S. Stafström, *Chem. Phys. Lett.* 131, 44(1986).
- 19 J.J. Langer, *Synth. Met.* 20, 35(1987).
- 20 S. Stafström e J.L. Brédas, *Synth. Met.* 14, 297(1986).
- 21 D.S. Boudreaux, R.R. Chance, J.F. Wolf, L.W. Shacklette, J.L. Brédas, B. Thémans, J.M. André e R. Silbey, *J. Chem. Phys.* 85, 4584(1986).
- 22 K. Tanaka, T. Schichiri, M. Kobashi e T. Yamabe, *Synth. Met.* 24, 167(1988).
- 23 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, 1464(1987).
- 24 A.P. Monkman, D. Bloor, G.C. Stevens e P. Wilson, *Synth. Met.* 29, E277(1989).
- 25 S.H. Glarum e J.H. Marshall, *J. Electrochem. Soc.* 134, 2160(1987).
- 26 D.S. Galvão, D.A. dos Santos, B. Laks, C.P. de Melo e M.J. Caldas, *Phys. Rev. Lett.* 63, 786(1989); *ibid.* 65, 527(1991).
- 27 J.L. Brédas, J.C. Scott, K. Yakushi e G.B. Street, *Phys. Rev. B* 30, 1023(1984).
- 28 K. Yakushi, L.J. Lauchlan, G.B. Street e J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.* 81, 4133(1984).
- 29 J.C. Chung, J.H. Kaufman, A.J. Heeger e F. Wudl, *Phys. Rev. B* 30, 702(1984).
- 30 G. Crecelius, M. Stamm, J. Fink e J.J. Ritsko, *Phys. Rev. Lett.* 50, 1498(1983).
- 31 W.R. Salaneck, I. Lundström, T. Hjertberg, C.B. Duke, E. Conwell, A. Paton, A.G. MacDiarmid, N.L.D. Somasiri, W.S. Huang e A.F. Richter, *Synth. Met.* 18, 291(1987).
- 32 P. Dean, *Proc. Roy. Soc. London A* 254, 507(1960); *Rev. Mod. Phys.* 44, 127(1972).
- 33 M. Seel, *Chem. Phys.* 43, 103(1979).
- 34 R.S. Day e F. Martino, *Chem. Phys. Lett.* 84, 86(1981).
- 35 L. Salem, *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems* (W. A. Benjamin, 1974), Cap. 1.3, pág. 7.
- 36 A. Streitwieser, Jr., *Molecular Orbital Theory* (Wiley, New York, 1961), pág. 135.

- 37 J.F. Wolf, S. Gould e L.W. Shacklette, a ser publicado.
- 38 L.W. Shacklette, J.F. Wolf, S. Gould e R.H. Baughman, *J. Chem. Phys.* 88, 3955(1988).
- 39 D. Bloor e A. Monkman, *Synth. Met.* 21, 175(1987).
- 40 N.S. Sariciftci e H. Kuzmany, *Synth. Met.* 21, 157(1987).
- 41 B. Sjögren e S. Stafström, comunicação particular.
- 42 Ph. Snauwaert, R. Lazzaroni, J. Riga e J.J. Verbist, *Synth. Met.* 21, 181(1987).
- 43 F. Mott e W.D. Twose, *Adv. Phys.* 10, 107(1961).
- 44 P.W. Anderson, *Phys. Rev.* 109, 1492(1958).
- 45 H.-L. Wu e P. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* 66, 1366(1991).
- 46 D.H. Dunlap, H.-L. Wu e P. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* 65, 88(1990).
- 47 H.-L. Wu e P. Phillips, *J. Chem. Phys.* 93, 7369(1990).
- 48 P. Phillips e H.-L. Wu, *Science* 252, 1805(1991).
- 49 P.A. Schulz, D.S. Galvao e M.J. Caldas, *Phys. Rev B* 44, 6073(1991).
- 50 P.M.V.B. Barone, C.M. Smith e D.S. Galvão, *Phys. Rev. A* 45, 3592(1992).
- 51 J.L. Brédas, A.J. Epstein e A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.* 65, 526(1990).
- 52 A.F. Richter, A. Ray, K.V. Ramanathan, S.K. Manohar, G.T. Furst, S.J. Opella, A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Synth. Met.* 29, E243(1989).
- 53 S. Weinketz, B. Laks e G.G. Cabrera, *Phys. Rev. B* 43, 6474(1991).

Capítulo 3

Influência das irregularidades de polimerização na estrutura eletrônica do politiofeno

3.1 Introdução

O politiofeno (poli(2,5-tienileno) - PT) e seus derivados constituem dentre os chamados poliheterociclos uma das famílias de polímeros condutores mais estudadas nos últimos anos. Eles podem ser sintetizados por via química [1-5], através de reações de policondensação como as de Grignard, ou eletroquímica [6-9]. As principais propriedades físico-químicas destes polímeros são: os altos valores (190 S.cm^{-1}) que podem ser atingidos para a condutividade elétrica sob dopagem química [9]; o baixo valor do *gap* óptico, da ordem de 2 eV [3,6,7,10]; a possibilidade de obtenção de amostras altamente ordenadas [3,11] e finalmente a facilidade de se promover modificações químicas na estrutura do polímero [1,4,5]. Especificamente, a substituição na posição β dos anéis de tiofeno (Fig. 3.1) por cadeias saturadas de carbono, conhecidas como alquilas, é responsável pela obtenção de derivados de politiofeno solúveis na maioria dos solventes orgânicos usuais [4,5]. Esta propriedade é de grande importância para o processamento do material e conseqüentemente para as aplicações práticas dos derivados de PT. Estes polímeros apresentam também boa esta-

bilidade térmica [12] e ambiental [6,8], características de importância para aplicações que vêm sendo estudadas para o PT tais como mostradores eletrocromicos [13], dispositivos opto-eletrônicos [14] e armazenamento de energia [15]. Além destas aplicações deve-se citar também a utilização recente de oligômeros de PT (α -sexitienil ou $\alpha 6T$) na confecção de transistores de efeito de campo (FET) [16,17].

Oligômeros como o $\alpha 6T$ apresentam propriedades eletrônicas intrínsecas muito semelhantes ao PT e em especial são praticamente livres de defeitos estruturais. Dados experimentais de espectroscopia Raman e infra-vermelho [18,19] e de RMN- ^{13}C [12] mostram que no PT os monômeros são ligados entre si preferencialmente pelas posições α (ligações $\alpha-\alpha'$ - vide Fig. 3.1a). Entretanto a presença da desordem caracterizada essencialmente [9,20] por ligações $\alpha-\beta'$ (Fig. 3.1b) não pode ser descartada, especialmente nas amostras sintetizadas eletroquimicamente. Este tipo de defeito de conexão deve ser responsável pela diminuição do comprimento de conjugação dos estados de valência, em analogia com cálculos efetuados para um caso semelhante, do polimetafenileno em comparação ao poliparafenileno [21]. Outra evidência da influência das conexões $\alpha-\beta'$ nas propriedades eletrônicas do PT é a observação experimental [22] de que a energia da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e a resistividade do poli(2,4-tienileno) - o PT onde os anéis são conectados exclusivamente via ligações $\alpha-\beta'$ - são significativamente superiores aos do poli(2,5-tienileno). O papel desempenhado pelos defeitos de conexão na deslocalização espacial dos elétrons π no PT pode ser também avaliado a partir de resultados de um trabalho recente de Wegner e Rühle [23].

Wegner e Rühle estudaram derivados do PT substituídos em ambas posições β dos ciclos tiofeno por cadeias cíclicas do tipo alquila; conseqüentemente a polimerização dá origem a um material regular, unicamente conectado por ligações $\alpha-\alpha'$ uma vez que as posições β

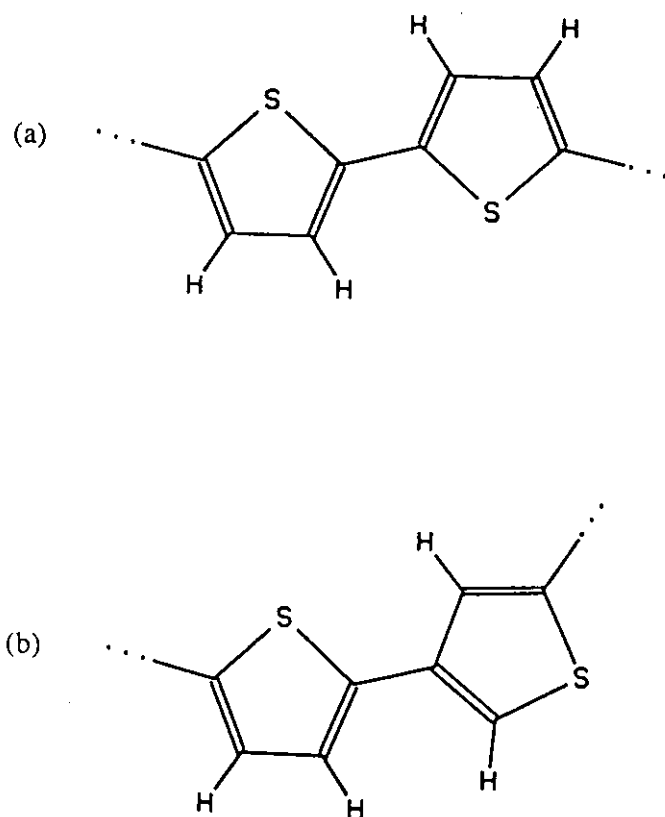


Fig. 3.1: Ilustração de (a) uma ligação $\alpha-\alpha'$ e (b) de uma ligação $\alpha-\beta'$ ao longo de uma cadeia de politiofeno.

estão bloqueadas. Eles mostraram que neste caso a condutividade elétrica do polímero dopado diminui em função do tamanho das cadeias laterais alquila, em consequência da diminuição da interação entre cadeias. A extrapolação destes dados para uma cadeia lateral de tamanho zero fornece valores de condutividade elétrica estimados na ordem de 10^4 S.cm⁻¹ para o poli(2,5-tienileno) dopado e perfeitamente regular [23]. A discrepância entre este valor e os usualmente obtidos para o PT (20 a 50 vezes menores) reforça a hipótese da ocorrência de defeitos de conexão e demonstra claramente a sua influência negativa nas

propriedades de transporte do polímero.

Assim, discutiremos com detalhe neste capítulo resultados do estudo do papel desempenhado pelas ligações $\alpha-\beta'$ na estrutura eletrônica do politiofeno [24], em particular a sua influência no comprimento de conjugação (deslocalização espacial) dos níveis de valência de energia mais alta. A técnica NFC será utilizada conjuntamente ao método VEH (*Valence Effective Hamiltonian*) [25-27] para a obtenção da estrutura eletrônica de longas cadeias de politiofeno considerando a ocorrência de defeitos de conexão do tipo $\alpha-\beta'$ regularmente ou aleatoriamente distribuídos. Faremos inicialmente uma descrição da metodologia aplicada, antes da apresentação dos resultados.

3.2 Metodologia

No capítulo anterior apresentamos a técnica NFC como uma ferramenta eficiente para a obtenção do espectro eletrônico de extensas cadeias poliméricas que não apresentam simetria translacional. O Hamiltoniano Hückel foi utilizado naquele caso para a descrição das interações eletrônicas ao longo de cadeias de polianilina. Entretanto para o tratamento de defeitos de polimerização no politiofeno, que devem ser responsáveis por fortes distorções geométricas locais ou ainda por torsões dos anéis tiofeno com relação ao plano principal da cadeia, a utilização de um modelo que possa incluir interações de alcance mais longo e que também não assuma a separação $\sigma-\pi$ é mais adequada.

O método VEH desenvolvido originalmente por Nicolas e Durand [25] foi o escolhido para o tratamento das interações eletrônicas em função da sua conhecida capacidade em fornecer resultados de qualidade *ab initio* para o espectro de valência de uma série de moléculas e polímeros conjugados [26,27]. O método baseia-se na utilização de hamiltonianos efetivos monoeletrônicos de valência derivados a partir de primeiros princípios; a

não existência de ciclos auto-consistentes é responsável pela redução considerável do tempo de cálculo com relação os métodos tradicionais (auto-consistentes). O método VEH foi ainda utilizado com sucesso na interpretação de resultados experimentais obtidos para os espectros fotoeletrônicos ultra-violeta e de raio-X para o PT e sua evolução sob dopagem [28-30].

Assim, ao invés da descrição direta a partir de parâmetros *tight-binding* no caso da utilização do modelo de Hückel, a matriz de Fock para a cadeia polimérica passa a ser construída a partir de elementos de matriz provenientes de cálculos VEH realizados para as diversas sub-unidades moleculares distribuídas ao longo da cadeia. Este procedimento, análogo ao que nós utilizamos no tratamento do fenômeno do termocromismo nos poli(3-alkyl-tiofenos) [31] e ao de Hennico *et al* no estudo do poliacetileno segmentado [32], consiste em transferir parâmetros moleculares, obtidos para aglomerados menores, para cadeias mais extensas, cuja validade pode ser assegurada a partir da escolha adequada da extensão dos aglomerados. Consideramos neste caso que as sub-unidades ou os aglomerados moleculares são constituídos por dois anéis de tiofeno, o que permite portanto o tratamento de defeitos de ligação. Conseqüentemente as interações de um dado átomo com todos os átomos dos anéis vizinhos são também consideradas além das interações intra-anel. De um modo geral a aplicação desta metodologia possibilita o estudo dos efeitos da desordem, seja ela composicional, estrutural ou conformacional, desde que as modificações locais na geometria da cadeia por ela induzidas sejam descritas corretamente.

A estrutura geométrica dos oligômeros de PT foi obtida através de otimizações totais de geometria utilizando-se o método Hartree-Fock semiempírico AM1 [33] (*Austin Model 1*). O AM1, o sucessor do MNDO [34] (*Modified Neglect of Differential Overlap*) é um dos métodos que têm sido mais utilizados nos últimos anos para otimização de geometria de moléculas

orgânicas devido à precisão dos resultados obtidos e à sua eficiência computacional [35]. Afim de evitar fortes distorções de ponta na estrutura geométrica dos “dímeros” que serão utilizados nos cálculos NFC as otimizações de geometria foram realizadas para tetrâmeros de PT para os quais: (i) As três ligações entre os anéis se dão através da posição α (nós denominaremos este composto de quatertienil- $\alpha\alpha\alpha$ ou simplesmente $\alpha 4T$); (ii) A ligação central envolve uma conexão $\alpha-\beta'$ (quatertienil- $\alpha\beta\alpha$); (iii) uma das ligações externas é do tipo $\alpha-\beta'$ (quatertienil- $\beta\alpha\alpha$) e (iv) todas as ligações se dão através de conexões $\alpha-\beta'$ (quatertienil- $\beta\beta\beta$).

A aplicação da metodologia NFC no estudo da estrutura eletrônica de longas cadeias de PT (com 100 anéis de tiofeno) apresentando ou não defeitos de ligação terá como base as matrizes de Fock calculadas via VEH a partir da estrutura geométrica dos anéis internos dos tetrâmeros acima. Assim as interações entre anéis adjacentes conectados por uma ligação do tipo $\alpha-\beta'$ serão modeladas pelos “dímeros” derivados dos quatertienis $\alpha\beta\alpha$ e $\beta\alpha\alpha$ enquanto que o “dímero” proveniente do $\alpha 4T$ responderá pelas regiões da cadeia sem defeitos de conexão, caracterizadas pela presença de ligações $\alpha-\alpha'$. A estrutura geométrica dos anéis internos do quatertienil- $\alpha\alpha\alpha$ será utilizada também para a obtenção da estrutura de bandas de valência VEH do poli(2,5-tienileno), ou seja, o politiofeno sem defeitos de polimerização. Analogamente o “dímero” proveniente do quatertienil- $\beta\beta\beta$ fornecerá a geometria para o cálculo VEH da estrutura de bandas de valência do poli(2,4-tienileno). Os valores para o *gap* e para a largura da última banda ocupada obtidos pelos cálculos VEH para estes polímeros regulares caracterizados respectivamente pela presença de ligações $\alpha-\alpha'$ e $\alpha-\beta'$ servirão de referência para comparação com os resultados dos cálculos NFC envolvendo cadeias finitas de PT.

Uma vez obtida a densidade de estados para as cadeias de PT através da metodologia

discutida acima a função de onda correspondente aos níveis de valência de energia mais alta será calculada utilizando-se a técnica de iteração inversa descrita no apêndice A, analogamente ao estudo realizado para as polianilinas (capítulo 2). A determinação da função de onda tem como objetivo o estudo do grau de localização, ou ainda, da extensão espacial dos estados do topo da banda de valência. Entretanto, o conceito de grau de localização em sistemas desordenados é bastante complexo, ao contrário dos casos extremos de completa localização ou deslocalização representados, por exemplo, por estados associados a uma impureza puntual em um cristal (localização) ou a um cristal sem defeitos (deslocalização). Aplicaremos neste problema o formalismo dos *Inverse Participation Numbers* (IPN) [36] para quantificar a extensão espacial dos estados de interesse.

Considerando-se a função de onda ψ_k associada a um determinado nível k expressa numa base ortogonal $\phi(n)$, ou seja:

$$\psi_k = \sum_n c_k \phi(n)$$

o valor correspondente do IPN, I_k , é dado por:

$$I_k = \frac{\sum_n |c_k(n)|^4}{[\sum_n |c_k(n)|^2]^2}$$

Observando-se a expressão acima podemos concluir que o valor de IPN associado a um dado nível k , I_k , é diretamente proporcional ao inverso do comprimento de conjugação correspondente λ_k , uma vez que ele nos fornece o valor inverso do número de orbitais do sistema sobre os quais a projeção da função de onda ψ_k não é nula. Como podemos notar o valor de I_k pode variar entre um número que tende a zero (ou igual a zero para uma cadeia infinita no limite de Bloch), associado a um estado totalmente estendido (deslocalizado), aumentando sucessivamente com o aumento da localização espacial do nível energético

correspondente até o valor máximo de 1 para um estado localizado sobre um único orbital da base. É importante mencionar que em uma dimensão a densidade de estados ($\rho(E)$) contém informações a respeito da localização; uma expressão relativamente simples relacionando λ_k com $\rho(E)$ pode ser obtida para sistemas unidimensionais considerando-se um Hamiltoniano simplificado do tipo *tight-binding* [37].

O cálculo dos IPN nos permitirá portanto esclarecer o efeito da presença de defeitos de ligação na extensão espacial dos estados de valência através da comparação de valores obtidos para estes estados em uma cadeia regular sem defeitos com valores correspondentes para cadeias que apresentam ligações $\alpha - \beta'$. Para este fim a utilização dos IPN's fornece elementos mais precisos que a análise direta do quadrado dos coeficientes c_k da função de onda dos estados de interesse (associados à densidade de probabilidade), que dificulta a comparação entre níveis de grau de localização intermediário. Esta análise pode ser entretanto adequada no estudo de defeitos do tipo sóliton ou pólaron (aos quais estão associados estados eletrônicos localizados) em sistemas como o poliacetileno, que apresentam um esqueleto polimérico mais simples (a enumeração dos orbitais p_z da base representa diretamente a posição ao longo do eixo de polimerização) [38].

Terminada a descrição da metodologia empregada nos cálculos passamos à apresentação e discussão dos resultados obtidos. Apresentaremos inicialmente os resultados das otimizações de geometria e da estrutura eletrônica dos oligômeros de tiofeno bem como de cadeias regulares de PT.

3.3 Cadeias regulares de politiofeno

As estruturas geométricas obtidas pelo AM1 para os quaterterienis $\alpha\alpha\alpha$, $\beta\alpha\alpha$, $\alpha\beta\alpha$ e $\beta\beta\beta$ são apresentadas respectivamente nas Fig. 3.2 a 3.5. Um dos pontos mais importantes

a ressaltar dos resultados destas otimizações de geometria é que a presença de ligações $\alpha-\beta'$ não altera a planaridade do quatertienil, ao contrário dos resultados de otimizações MNDO obtidos por Fujimoto *et al* [39] para oligomêros de tiofeno apresentando um dos anéis internos conectado aos anéis adjacentes por intermédio de duas ligações $\alpha-\beta'$. A maior modificação da estrutura geométrica observada quando da presença dos defeitos de ligação é uma forte curvatura do eixo de polimerização no plano da molécula. Assim, embora possamos em princípio considerar apenas os orbitais p_z nos cálculos NFC, já que a molécula é plana, a utilização do Hamiltoniano Hückel continua sendo pouco adequada em virtude da sua incapacidade de descrever corretamente as interações eletrônicas entre átomos não ligados (interação estérica), importante no estudo das mudanças conformacionais induzidas pela presença das ligações $\alpha-\beta'$.

Comprimento de ligação (Å)

Ângulo de ligação (Graus)

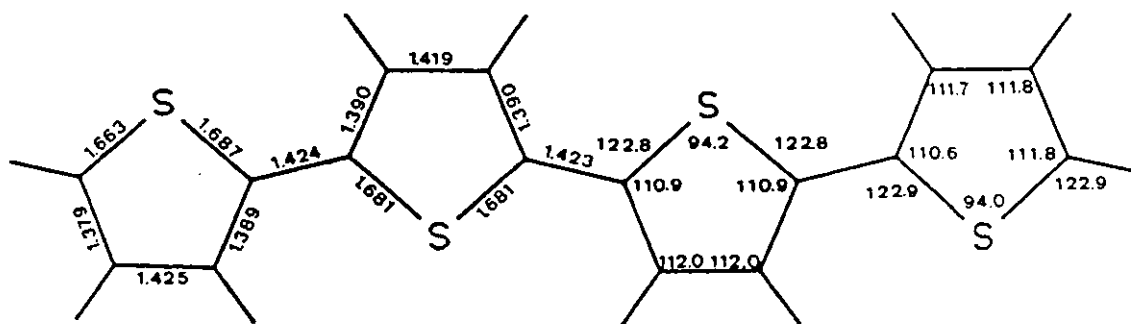
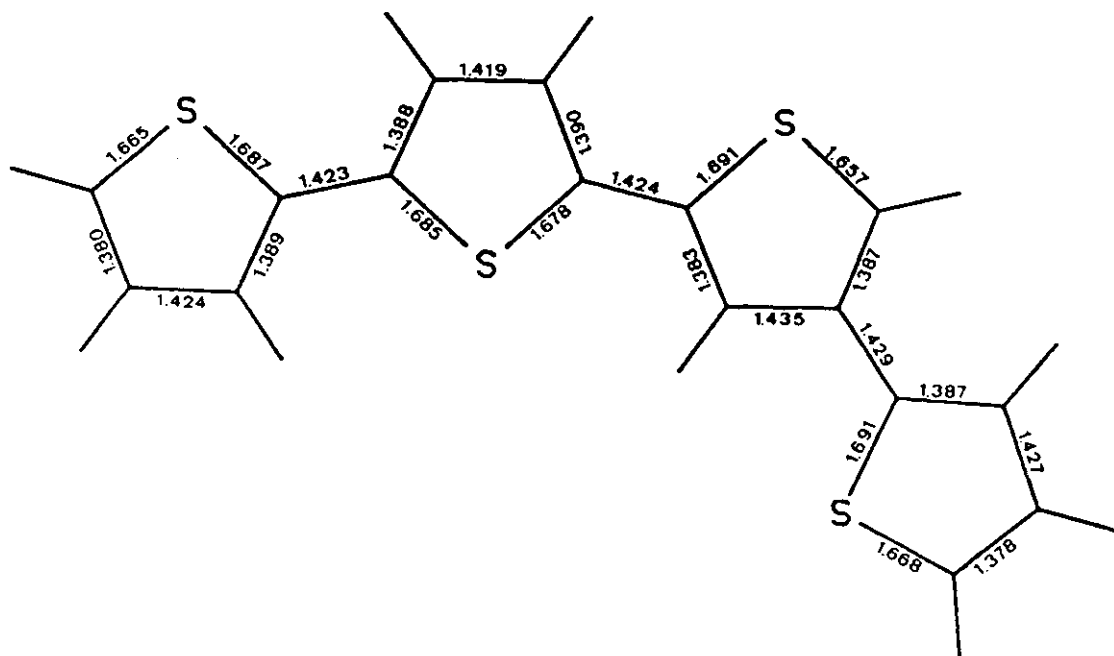


Fig. 3.2: Geometria otimizada para o $\alpha 4T'$ com o AM1.

Os valores calculados para comprimentos e ângulos de ligação dos anéis dos oligômeros

Comprimento de ligação (Å)



Ângulo de ligação (Graus)

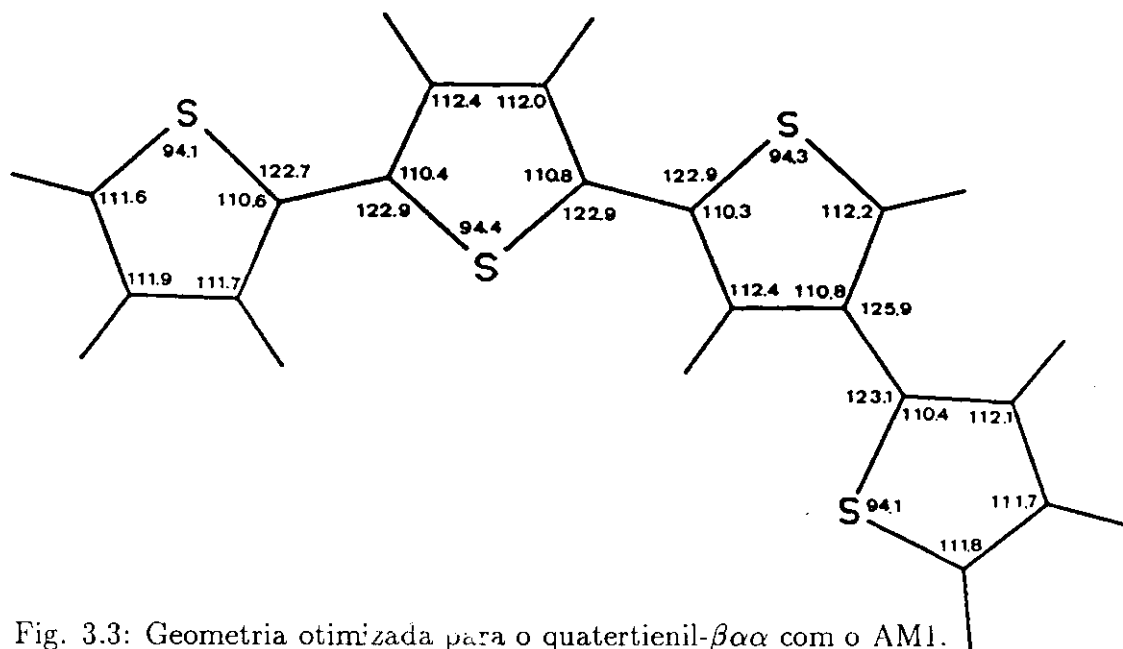
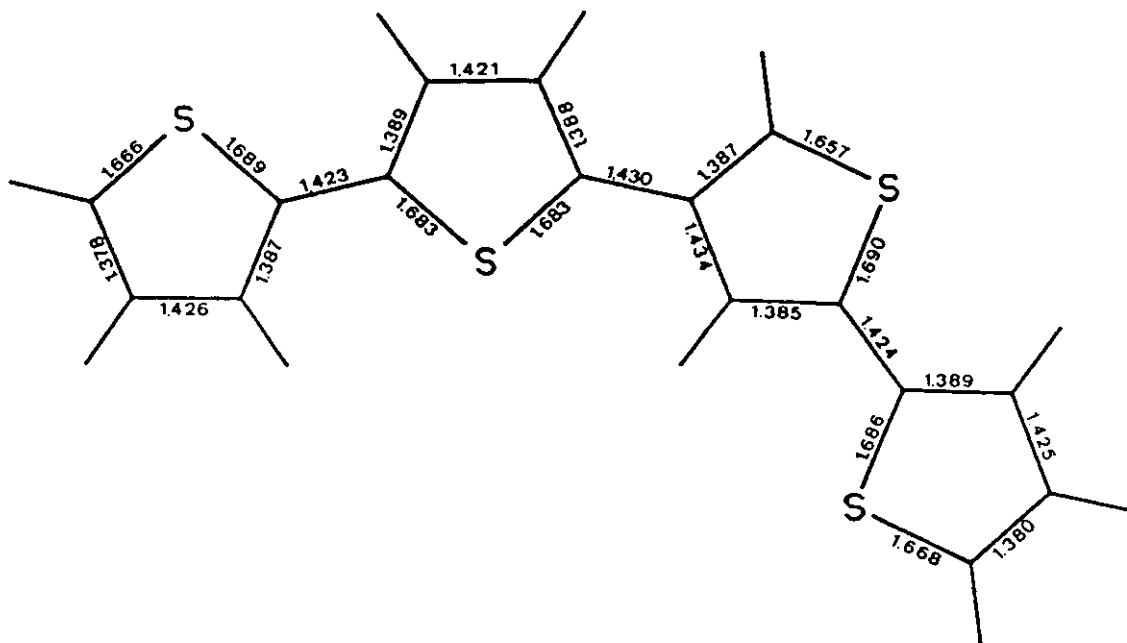


Fig. 3.3: Geometria otimizada para o quaternienil- $\beta\alpha\alpha$ com o AM1.

Comprimento de ligação (Å)



Ângulo de ligação (Graus)

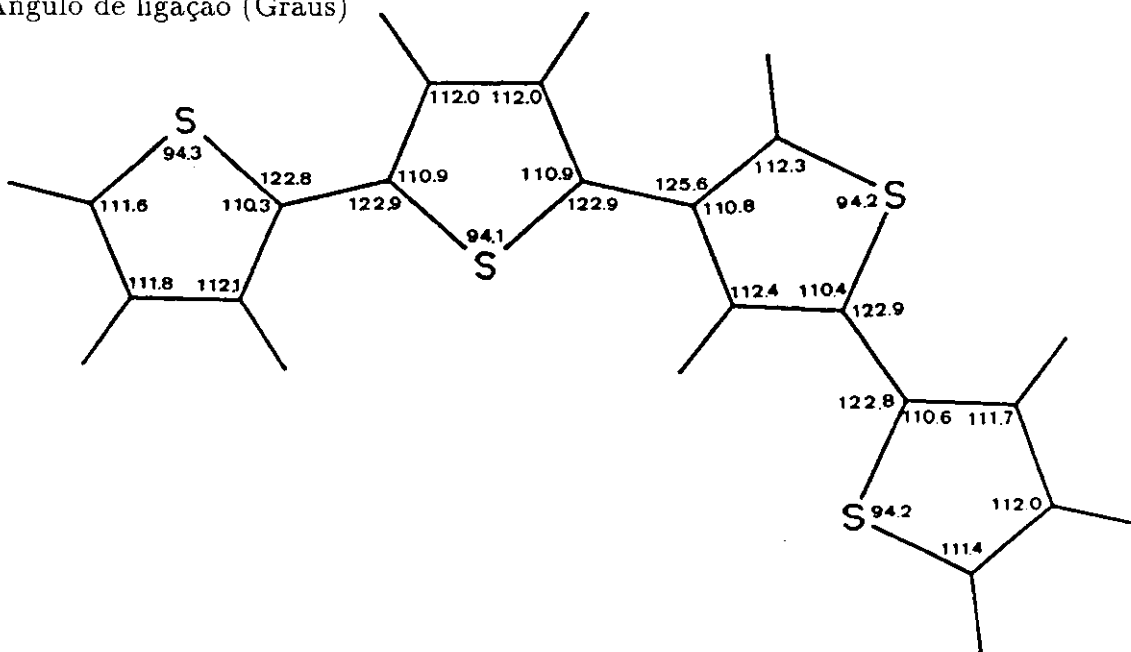
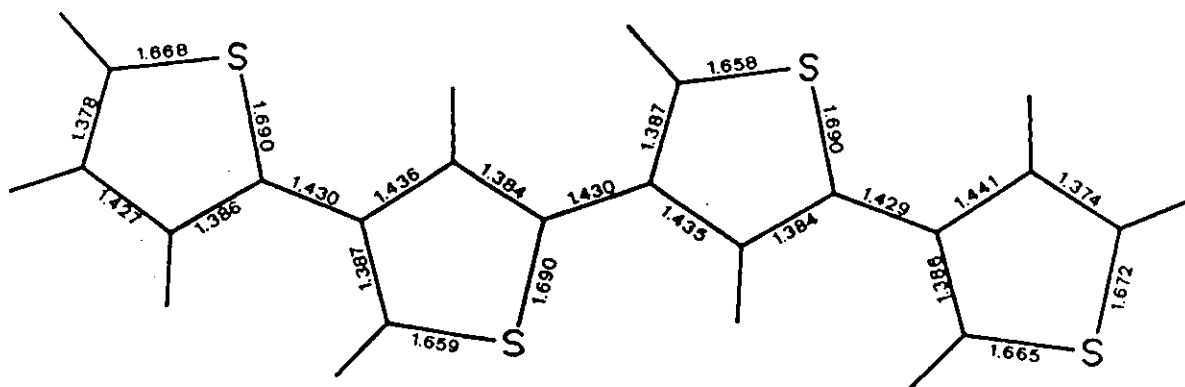


Fig. 3.4: Geometria otimizada para o quaternienil- $\alpha\beta\alpha$ com o AM1.

que apresentam uma ligação $\alpha-\beta'$ são similares aos do $\alpha 4T$. Além da curvatura do eixo de polimerização podemos citar ainda as seguintes modificações associadas, em linhas gerais, à presença de conexões do tipo $\alpha-\beta'$: (i) o comprimento das ligações C-S é da ordem de 1.67 Å quando o carbono α (exatamente o carbono ligado ao enxofre) está envolvido na ligação com o anel adjacente; este comprimento é reduzido a aproximadamente 1.66 Å se é

Comprimento de ligação (Å)



Ângulo de ligação (Graus)

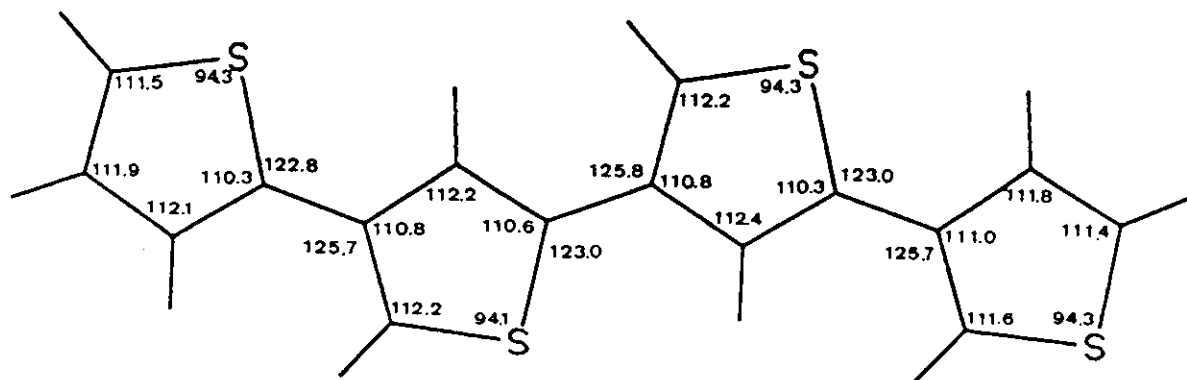


Fig. 3.5: Geometria otimizada para o quaterthienil- $\beta\beta\beta$ com o AM1.

o carbono β que participa desta ligação e (ii) o comprimento das ligações entre anéis $\alpha-\beta'$ é ligeiramente superior (≈ 0.01 Å) àquele das conexões $\alpha-\alpha'$. Estas características são consistentes com o fato de que as ligações $\alpha-\alpha'$ favorecem uma maior deslocalização dos elétrons π sobre os anéis adjacentes. Devemos ressaltar ainda que o valor obtido para a ligação entre anéis é subestimado com relação a outros resultados teóricos, seguindo o que parece ser uma tendência do método AM1; resultados de cálculos *ab-initio* fornecem valores para a ligação $\alpha-\alpha'$ de 1.44 Å utilizando-se uma base 3-21G [40], ou ainda de 1.46 Å para uma base mais extensa [41] incluindo funções difusas e de polarização para os átomos de C e S, ao invés do valor de 1.42 Å obtido nas otimizações AM1.

Os resultados dos cálculos VEH realizados para as quatro moléculas de quatertienil e para os polímeros poli(2,5-tienileno) e poli(2,4-tienileno) a partir das geometrias AM1 são apresentados na tabela 3.1 e na Fig. 3.6. Na tabela 3.1 estão relacionados os valores das principais propriedades eletrônicas, dentre as quais a afinidade eletrônica, o potencial de ionização, a separação HOMO-LUMO (*Highest Occupied* e *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, respectivamente) - ou energia da primeira transição óptica, e a largura da banda π ; a Fig. 3.6 traz as estruturas de bandas obtidas para os polímeros.

A comparação dos valores calculados para os oligômeros mostra que a presença de uma ligação $\alpha-\beta'$ é responsável pelo aumento em aproximadamente 0.4 eV da energia da primeira transição óptica do quatertienil- $\alpha\beta\alpha$ comparando-se com o oligômero $\alpha\alpha\alpha$, correspondente em valores aproximados a um aumento de 0.2 eV no potencial de ionização e uma diminuição de 0.2 eV da afinidade eletrônica. O incremento no valor da energia da primeira transição óptica é menor quando o defeito de conexão é externo (0.3 eV), o que reflete o fato de que o oligômero $\beta\alpha\alpha$ apresenta uma sequência de três anéis de tiofeno conectados via ligações

Tabela 3.1: Potencial de ionização (PI), afinidade eletrônica (AE), separação HOMO-LUMO (H-L) e largura da banda π (LB) calculados com o VEH para o quatertienil- $\alpha\alpha\alpha$, $-\alpha\beta\alpha$, $-\beta\alpha\alpha$, e $-\beta\beta\beta$ e para os polímeros poli(2,5-tienileno) (2,5) e poli(2,4-tienileno) (2,4). Todos os valores são dados em eV.

	$\alpha\alpha\alpha$	$\alpha\beta\alpha$	$\beta\alpha\alpha$	$\beta\beta\beta$	2,5	2,4
PI	7.49	7.69	7.66	7.98	6.99	7.82
EA	5.04	4.81	4.89	4.58	5.43	4.64
H-L	2.45	2.88	2.78	3.40	1.56	3.18
LB	3.61	3.31	3.34	2.98	2.33	1.09

$\alpha-\alpha'$, ao contrário do quatertienil- $\alpha\beta\alpha$ onde esta sequência é reduzida para dois anéis. Os números obtidos para o quatertienil- $\beta\beta\beta$ - acentuada redução da largura da “banda” π e um aumento de 0.95 eV no “gap” com relação ao $\alpha 4T$ - confirmam o papel das ligações $\alpha-\beta'$ na redução da conjugação do sistema π .

Para os polímeros o resultado mais notável é o valor calculado para o gap do poli(2,4-tienileno) - 3.18 eV, que é praticamente o dobro do valor de 1.56 eV obtido para o poli(2,5-tienileno). A diferença de 1.6 eV é, de maneira análoga ao observado para os oligômeros, devida a uma quase idêntica estabilização do topo da banda de valência (de 0.83 eV) e desestabilização do fundo da banda de condução (de 0.79 eV) do poli(2,4-tienileno) com relação ao polímero conectado apenas por ligações $\alpha-\alpha'$. A largura da última banda de valência (evitando-se o cruzamento das bandas) é reduzida de 2.33 eV no poli(2,5-tienileno) para 1.09 eV no poli(2,4-tienileno), o que demonstra a maior deslocalização dos elétrons π na cadeia conectada via posições α e corrobora as conclusões dos cálculos realizados para os tetrâmeros. No entanto, o valor de 1.09 eV indica que os estados de valência do poli(2,4-tienileno) apresentam ainda um certo grau de deslocalização; para comparação a

largura da última banda π ocupada do polimetafenileno se reduz a 0.2 eV enquanto que o valor correspondente para o poliparafenileno é de 3.5 eV [21]. Analogamente ao caso que estamos estudando, estes dois polímeros se distinguem pelas posições das ligações entre os anéis.

A estrutura eletrônica de cadeias regulares de poli(2,5-tienileno) contendo 100 anéis foi também estudada por intermédio da metodologia NFC. Os valores do HOMO, LUMO e da separação HOMO-LUMO, que chamaremos simplesmente de *gap*, são apresentados na tabela 3.2. Podemos observar que os parâmetros eletrônicos calculados diretamente pelo VEH para cadeias infinitas (no limite de Bloch) de poli(2,5-tienileno) são muito bem reproduzidos - com diferenças menores de 0.05 eV- pelos cálculos NFC. Acreditamos portanto que a técnica NFC acoplada ao método VEH poderá ser utilizada satisfatoriamente no estudo de cadeias de PT apresentando uma concentração não muito elevada de ligações $\alpha-\beta'$.

Consideramos inicialmente uma cadeia de PT (sempre com 100 anéis) apresentando 25 ligações $\alpha-\beta'$ regularmente distribuídas, de maneira que ao longo da cadeia segmentos de 3 e 5 anéis de tiofeno conectados via ligações $\alpha-\alpha'$ se alternem sucessivamente (vide Fig. 3.7). Esta disposição nos permite considerar que o curvamento do eixo da cadeia provocado pelas ligações $\alpha-\beta'$ ocorra sucessivamente em direções opostas, evitando assim uma conformação onde a cadeia se curvaria sobre ela mesma. A comparação dos resultados obtidos (ver Tabela 3.2) com os dados da cadeia regular de poli(2,5-tienileno) mostra as mesmas tendências observadas para os polímeros. O *gap* calculado para a cadeia que apresenta 25 ligações $\alpha-\beta'$ (2.04 eV) é aproximadamente 30% superior ao valor correspondente para a cadeia sem defeitos de conexão (1.57 eV); a diferença vem novamente de uma quase idêntica

estabilização do HOMO (de 0.24 eV) e uma desestabilização do LUMO (de 0.23 eV).

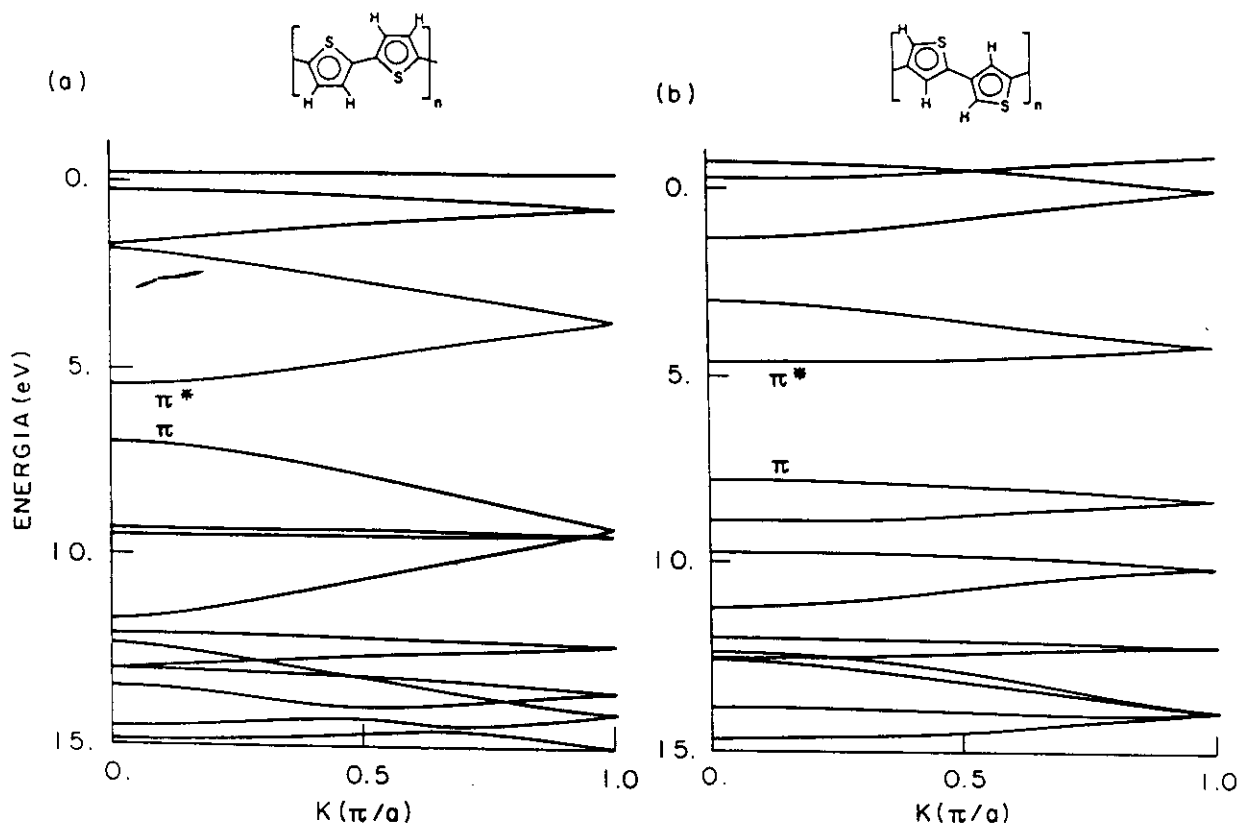


Fig. 3.6: Estruturas de banda obtidas com o método VEH para os polímeros de tiofeno: (a) poli(2,5-tienileno) e (b) poli(2,4-tienileno)

Além da utilização do NFC para obtenção de informações relacionadas à densidade de estados eletrônicos de valência, nós calculamos os valores dos IPN correspondentes ao HOMO das cadeias finitas de PT. Uma vez que estes níveis são de simetria π e que a cadeia conta com 500 orbitais de base p_z , um estado totalmente deslocalizado sobre a cadeia deveria apresentar um valor de IPN igual a $(1/500 =) 0.2 \times 10^{-2}$. Considerando-se ainda que por razões de simetria os orbitais $3p_z$ dos átomos de enxofre não contribuem para o HOMO, o valor do IPN para este estado, assumindo-se que ele seja totalmente estendido sobre a cadeia seria de 0.25×10^{-2} . Os valores correspondentes ao HOMO das cadeias regulares, 0.38×10^{-2} para a cadeia sem defeitos de ligação e 0.49×10^{-2} para a cadeia que apresenta 25 ligações $\alpha-\beta'$, os caracterizam como níveis eletrônicos espacialmente estendidos e que praticamente apresentam o mesmo grau de deslocalização.

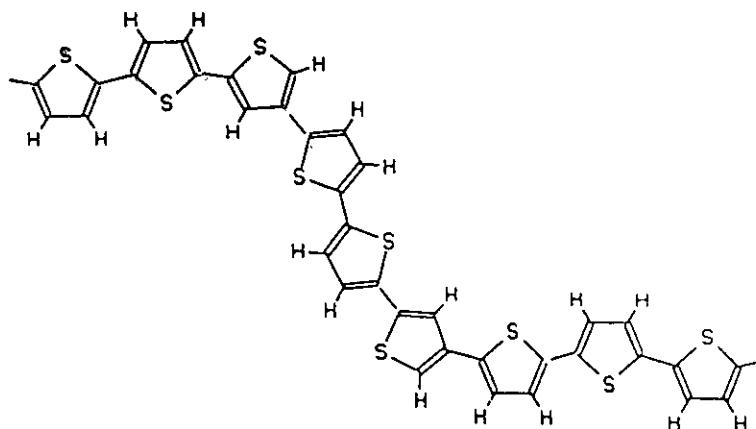


Fig. 3.7: Representação da estrutura geométrica de um segmento de politiofeno com duas ligações $\alpha-\beta'$ ilustrando o curvamento alternado do eixo da cadeia em direções opostas.

Discutiremos no item seguinte do capítulo os resultados dos cálculos envolvendo cadeias

de PT que apresentam defeitos de ligação $\alpha-\beta'$ distribuídos aleatoriamente.

3.4 Cadeias de politiofeno com ligações $\alpha-\beta'$ distribuídas aleatoriamente

Cadeias desordenadas de PT caracterizadas pela presença de ligações $\alpha-\beta'$ aleatoriamente distribuídas serão simuladas a partir da estrutura geométrica das diferentes sub-unidades moleculares consituíntes (dímeros). As ligações do tipo $\alpha-\beta'$ são distribuídas aleatoriamente com base na utilização de um gerador de números randômicos. Apenas as seguintes restrições são observadas: (i) Considera-se que duas ligações $\alpha-\beta'$ sejam separadas no mínimo por duas ligações $\alpha-\alpha'$, evitando-se fortes distorções geométricas que podem ser causadas pela presença de conexões $\alpha-\beta'$ muito próximas e (ii) que as ligações $\alpha-\beta'$ provoquem alternadamente o curvamento do eixo da cadeia em direções opostas, evitando-se o enrolamento da cadeia sobre ela mesma (Fig. 3.7).

Dois casos foram estudados, considerando-se cadeias de 100 anéis apresentando 6% e 19% de ligações $\alpha-\beta'$. Os valores dos principais parâmetros eletrônicos são apresentados na tabela 3.2. Como esperado, os valores do *gap* para as cadeias contendo defeitos de conexão são superiores ao da cadeia que apresenta exclusivamente ligações $\alpha-\alpha'$. Ainda, este aumento é menor para as cadeias desordenadas comparando-se com o caso em que as ligações $\alpha-\beta'$ ocorrem regularmente: 0.24 eV para a cadeia com 19% de ligações $\alpha-\beta'$ distribuídas aleatoriamente contra 0.47 eV para a cadeia regular apresentando 25 ligações $\alpha-\beta'$. Este resultado característico dos sistemas desordenados, está associado ao surgimento de estados localizados no topo da banda de valência (e da banda de condução) que tendem a diminuir o *gap*.

Os valores de IPN para o HOMO das cadeias desordenadas demonstram exatamente o

Tabela 3.2: Valores obtidos com a técnica NFC para o HOMO, LUMO e GAP (em eV), e valor do IPN correspondente ao HOMO para cadeias de 100 anéis de politiofeno considerando-se os seguintes casos: (a) uma cadeia que apresenta apenas ligações $\alpha-\alpha'$, (b) uma cadeia contando com 25 ligações $\alpha-\beta'$ regularmente distribuídas; e cadeias que apresentam (c) 19% e (d) 6% de defeitos de ligação do tipo $\alpha-\beta'$ distribuídos aleatoriamente.

	HOMO	LUMO	GAP	$IPN(\times 10^{-2})$
(a)	-7.04	-5.47	1.57	0.38
(b)	-7.28	-5.24	2.04	0.49
(c)	-7.17	-5.36	1.81	2.93
(d)	-7.06	-5.46	1.60	1.14

fenômeno da localização espacial dos estados do topo da banda de valência: 1.14×10^{-2} e 2.93×10^{-2} para as cadeias com 6% e 19% de ligações $\alpha-\beta'$ respectivamente. A comparação destes números com o valor calculado para o HOMO da cadeia que apresenta exclusivamente ligações $\alpha-\alpha'$ (0.38×10^{-2}) indica que nas cadeias com 6% e 19% de defeitos de ligação a extensão espacial do HOMO é reduzida a aproximadamente $1/3$ e $1/8$ da cadeia respectivamente. A fim de investigar com maior detalhe o processo de localização espacial dos estados do topo da banda de valência induzidas pela presença de defeitos de ligação, calculamos as funções de onda e os valores de IPN para os 31 estados do topo da banda de valência para a cadeia com 6% de ligações $\alpha-\beta'$. A Fig. 3.8 apresenta um esboço esquemático dos resultados, fornecendo uma ilustração da extensão espacial destes estados.

A conclusão mais interessante que provém da análise dos resultados apresentados na Fig. 3.8 é que as ligações $\alpha-\beta'$ são responsáveis pelo “corte” da cadeia em diversos segmentos para os quais os anéis adjacentes são conectados exclusivamente via ligações $\alpha-\alpha'$ (que chamaremos de segmentos $\alpha-\alpha'$). A aleatoriedade na posição das ligações $\alpha-\beta'$ faz com

que o tamanho destes segmentos seja variável, desde 5 até 28 anéis de tiofeno. **Todos os estados de valência de energia mais alta estão localizados em um dos segmentos $\alpha - \alpha'$.** Mais precisamente, o estado correspondente ao topo da banda de valência da cadeia completa (nível 1200) estende-se sobre o maior segmento sem defeitos de ligação, enquanto que as componentes da função de onda monoelétrica correspondente ao nível 1199 são não desprezíveis na região que compreende o segundo maior segmento $\alpha - \alpha'$ da cadeia, apresentando 23 anéis. O nível 1192 está localizado em um segmento contando com apenas 7 anéis. O valor correspondente para o IPN é o mais alto dentre os calculados para esta cadeia, atingindo 3.00×10^{-2} . Considerando-se energias mais baixas obtém-se a partir do nível 1189 estados que se estendem sobre mais de um segmento, apresentando conseqüentemente valores menores para os IPN correspondentes. Os quatro últimos níveis dentre os analisados são espacialmente estendidos sobre toda a cadeia e apresentam valores de IPN da mesma ordem dos calculados para o HOMO das cadeias regulares.

A estrutura eletrônica das cadeias de PT na presença de defeitos de conexão aleatoriamente distribuídos pode, portanto, ser compreendida a partir da consideração de um sistema constituído por um conjunto de cadeias menores ou oligômeros regulares de extensão variável. Os estados localizados do topo da banda de valência correspondem ao HOMO dos diversos segmentos $\alpha - \alpha'$; o HOMO (e também o LUMO) da cadeia completa são portanto determinados pelo maior segmento $\alpha - \alpha'$. A deslocalização espacial sobre mais de um segmento ocorre claramente quando segmentos adjacentes apresentam níveis eletrônicos dentro de uma mesma faixa de energia. É importante ressaltar, como discutido no capítulo dedicado à transição isolante-metal nas polianilinas, a presença de níveis estendidos sobre toda cadeia em um sistema quase unidimensional desordenado. A origem destes estados pode ser entendida a partir de um efeito de ressonância como sustentam Phillips e

Wu para o caso das polianilinas [42], com base no *Random Dimer Model* de Dunlap, Wu e

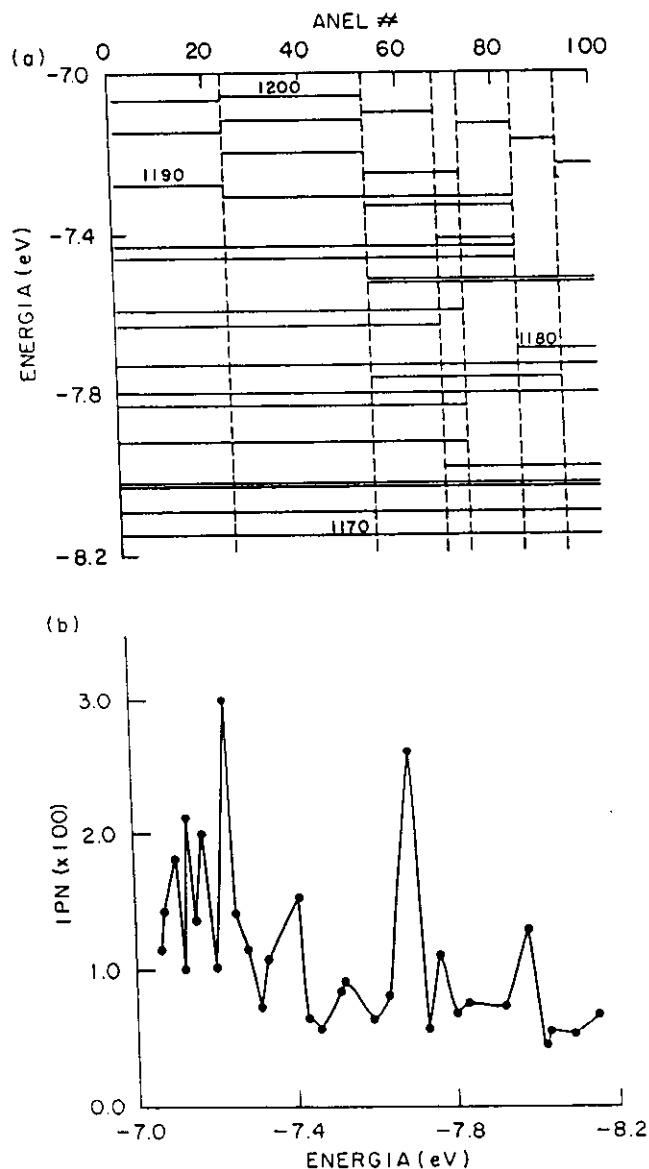


Fig. 3.8: Representação esquemática em (a) dos coeficientes dos orbitais $\hat{p}_z$ e (b) dos valores de IPN correspondentes, calculados para os 31 estados do topo da banda de valência de uma cadeia de PT de 100 anéis com 6% de ligações $\alpha-\beta'$. Em (a) as linhas cheias indicam para cada estado a região da cadeia para a qual os coeficientes dos $\hat{p}_z$'s não são nulos. Os estados são numerados a partir do nível de energia mais baixa; o de número 1200 corresponde ao HOMO. As linhas verticais tracejadas indicam a posição das ligações $\alpha-\beta'$.

Phillips [43]. Embora os nossos cálculos não tenham sido baseados na utilização de um Hamiltoniano do tipo *tight-binding* como os do trabalho de Dunlap *et al*, as características das cadeias irregulares de PT estudadas seguem, em linhas gerais, as premissas básicas do RDM.

Podemos assim concluir que a presença de ligações $\alpha-\beta'$ distribuídas aleatoriamente ao longo de cadeias de PT está relacionada à diminuição do comprimento de conjugação efetivo da cadeia, L . Embora os defeitos de ligação do tipo $\alpha-\beta'$ não afetem a planaridade do sistema e não provoquem uma interrupção abrupta da conjugação, eles afetam a deslocalização dos elétrons π de uma maneira análoga ao efeito provocado pelas rotações dos ciclos com relação ao plano da cadeia (relacionados ao fenômeno do termocromismo em derivados do PT, que será discutido em outro capítulo) ou ainda pela presença de defeitos sp^3 em cadeias de transpoliacetileno [32]. As propriedades de transporte são conseqüentemente afetadas pela diminuição de L , a condutividade elétrica por exemplo depende criticamente de L , aumentando em função de L^2 [44]. Entretanto a ocorrência de estados eletrônicos espacialmente estendidos não pode ser excluída; a presença destes estados a 0.3 eV do topo da banda de valência parece indicar a presença de um limiar de mobilidade considerando-se o caso específico de uma concentração de 6% de defeitos $\alpha-\beta'$.

Finalmente outro efeito importante induzido pela presença de ligações $\alpha-\beta'$ em cadeias de PT é o aumento do valor potencial de ionização. Esta modificação torna a dopagem do polímero mais difícil, implicando na utilização de fortes agentes oxidantes.

REFERÊNCIAS

- 1 T. Yamamoto, K. Sanechika e A. Yamamoto, *J. Polym. Sci. Polym. Lett.* **18**, 9(1980).
- 2 J.W.P. Lin e L.P. Dudek, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.* **18**, 2869(1980).
- 3 M. Kobayashi, J. Chen, T.-C. Chung, F. Moraes, A.J. Heeger e F. Wudl, *Synth. Met.* **9**, 77(1984).
- 4 R.L. Elsenbaumer, K.Y. Jen e R. Obodi, *Synth. Met.* **15**, 169(1986)
- 5 R.L. Elsenbaumer, K.Y. Jen, G. Miller e W. Schacklette, *Synth. Met.* **18**, 277(1987).
- 6 G. Tourillon e F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* **135**, 173(1982); *id. ibid.* **161**, 51(1984).
- 7 K. Kaneto, K. Yashino e Y. Inuishi, *Solid St. Comm.* **46**, 389(1983).
- 8 R.J. Wiltman, J. Bargon e A.F. Diaz, *J. Phys. Chem.* **87**, 1459(1983).
- 9 T.-C. Chung, J.H. Kaufman, A.J. Heeger e F. Wudl, *Phys. Rev. B* **30**, 702(1984).
- 10 M. Sato, S. Tanaka e K. Kaeriyama, *Synth. Met.* **14**, 279(1986).
- 11 F. Moraes, H. Schaffer, M. Kobayashi, A.J.Heeger e F. Wudl, *Phys. Rev. B* **30**, 2948(1984).
- 12 J.E. Österholm, P. Sunila e T. Hjertberg, *Synth. Met.* **18**, 169(1987).
- 13 F. Garnier e G. Tourillon, *J. Electroanal. Chem.* **148**, 299(1983).
- 14 K. Kaneto, H. Agawa e K. Yoshino, *J. Appl. Phys.* **61**, 1197(1987).
- 15 G. Tourillon e F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.* **161**, 407(1984).
- 16 G. Horowitz, X. Peng, D. Fichou e F. Garnier, *J. Appl. Phys.* **67**, 528(1990).
- 17 X. Peng, G. Horowitz, D. Fichou e F. Garnier, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2013(1990).
- 18 M. Akimoto, Y. Furukawa, H. Takeuchi e I. Harada, *Synth. Met.* **15**, 353(1986).
- 19 K. Tanaka, T. Shichiri e T. Yamabe, *Synth. Met.* **16**, 207(1986).
- 20 G. Tourillon e F. Garnier, *J. Phys. Chem.* **87**, 2289(1983).

- 21 J.L. Brédas, R.R. Chance, R.H. Baughman e R. Silbey, *J. Chem. Phys.* **76**, 3673(1982).
- 22 T. Yamamoto, K. Sanechika e A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **56**, 1497(1983).
- 23 G. Wegner e J. R  he, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **88**, 333(1989).
- 24 D.A. dos Santos e J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **95**, 6567(1991).
- 25 G. Nicolas e Ph. Durand, *J. Chem. Phys.* **70**, 2020(1979); *id. ibid.* **72**, 453(1990).
- 26 J.M André, L.A. Burke, J. Delhalle, G. Nicolas e Ph. Durand, *Int. J. Quant. Chem. Quant. Chem. Symp.* **13**, 282(1979).
- 27 J.L. Brédas, R.R. Chance, R. Silbey, G. Nicolas e Ph. Durand, *J. Chem. Phys.* **75**, 255(1981); J.L. Brédas, e T.A. Skotheim (ed.), *Handbook of Conduction Polymers*, (Dekker, New York, 1986), p. 859.
- 28 C.R. Wu, J.O. Nilsson, O. Inganäs, W.R. Salaneck, J.E.   sterholm e J.L. Brédas, *Synth. Met.* **21**, 197(1987).
- 29 M. L  gdlund, R. Lazzaroni, S. Stafström, W.R. Salaneck e J.L. Brédas, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1841(1989).
- 30 R. Lazzaroni, M. L  gdlund, S. Stafström, W.R. Salaneck e J.L. Brédas, *J. Chem. Phys.* **93**, 4433(1990).
- 31 D.S. Galv  o, D.A. dos Santos, B. Laks e M.C. dos Santos, *Synth. Met.* **41-43**, 3521(1991).
- 32 G. Hennico, J. Delhalle, J.M. Andrée J.L. Brédas, *Synth. Met.* **31**, 9(1989).
- 33 M.J.S. Dewar, E.G. Zoebisch, E.F. Healy e J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3902(1985).
- 34 M.J.S. Dewar e W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 4899(1977).
- 35 W. Thiel, *Tetrahedron* **44**, 7393(1988).
- 36 R. J. Bell, P. Dean e D.C. Hibbins-Butler, *J. Phys. C* **3**, 2111(1970).

- 37 D.J. Thoules, *J. Phys. C* 5, 77(1972).
- 38 F.C. Lavarda, D.A. dos Santos, D.S. Galvão e B. Laks, *Chem. Phys.* 155, 1(1991).
- 39 H. Fujimoto, U. Nagashima, H. Inokuchi, K. Seki, Y. Cao, H. Nakahara, J. Nakayama, M. Hoshiro e K. Fukuda, *J. Chem. Phys.* 92, 4077(1990).
- 40 J.L. Brédas e A.J. Heeger, *Macromolecules* 23, 1150(1990).
- 41 C. Quattrocchi, R. Lazzaroni e J.L. Brédas, comunicação particular. A base mencionada pode ser descrita pelas seguintes contrações: S:(521111,4111,1); C:(52111,31,1) e H:(31,1).
- 42 P. Phillips e H.-L. Wu, *Science* 252, 1805(1991).
- 43 D.H. Dunlap, H.-L. Wu e P. Phillips, *Phys. Rev. Lett.* 65, 88(1990)
- 44 R.H. Baughman e L. W. Schacklette, *J. Chem. Phys.* 90, 7492 (1989).

Capítulo 4

Polialquiltiofenos: Desordem Conformacional e Termocromismo

4.1 Introdução

A síntese de polímeros conjugados solúveis foi um dos passos mais importantes dados nos últimos anos rumo à obtenção de sistemas poliméricos processáveis. Os derivados solúveis do politiofeno estão entre os exemplos mais estudados destes materiais [1-6]. O politiofeno se torna solúvel em solventes orgânicos usuais pela incorporação na sua estrutura de longas cadeias saturadas do tipo alquila (C_nH_{2n+1}) conectadas na posição β dos anéis de tiofeno (Fig. 4.1). As cadeias resultantes apresentam portanto estrutura similar à do politiofeno com os grupos alifáticos laterais funcionando como moléculas fixas de “solvente”.

Estes derivados do politiofeno, os poli(alquiltiofenos) - PAT, são sintetizados quimicamente ou eletroquimicamente a partir do tiofeno substituído pela cadeia alquila na posição β como reagente inicial, dando origem a cadeias de elevado peso molecular onde os anéis de tiofeno se acoplam principalmente na chamada configuração *cabeça-cauda* dos grupos laterais, com uma proporção de 10 a 20% de anéis conectados na configuração *cabeça-cabeça* [2] (as diferentes configurações de acoplamento entre os anéis são apresentadas na Fig. 4.2). Polímeros regioquimicamente bem definidos, apresentando somente acoplamentos *cabeça-*

cabeça, podem ser obtidos quando a síntese parte do dialquil-bitienil (dímero de tiofeno) substituído na configuração *cabeça-cabeça*.

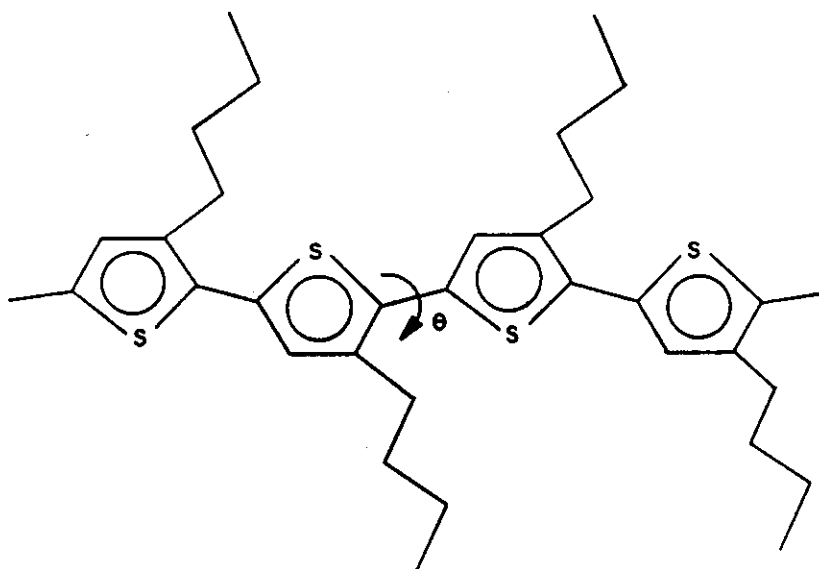


Fig. 4.1: Esquema da conformação química de uma cadeia de poli(3-butiltiofeno). As linhas em zig-zag ilustram a substituição na posição β dos tiofenos por cadeias alifáticas.

Embora apresentem valores de condutividade elétrica ligeiramente menores que as apresentadas pelo politiofeno sob dopagem, os PAT apresentam uma série de propriedades de interesse dentre as quais [2,3]: (i) a solubilidade permite a preparação de cadeias contendo até 800 a 1000 anéis aromáticos; (ii) melhor cristalinidade que a do politiofeno; (iii) a sua síntese abriu a possibilidade de preparação de filmes Langmuir-Blodgett de polímeros

condutores e (iv) eles exibem efeitos de termocromismo e solvatocromismo.

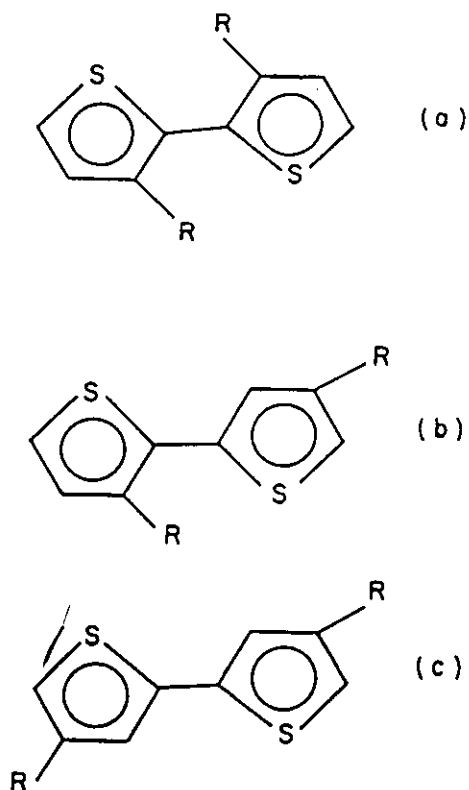


Fig. 4.2: Os três possíveis acoplamentos entre os grupos laterais nos dímeros: (a) *cabeça-cabeça*; (b) *cabeça-cauda*; e (c) *cauda-cauda*. Os grupos alifáticos (R) considerados foram etil, butil e hexil.

O termocromismo tem sido observado em vários polímeros conjugados, dentre os quais os poli(alquilsilanos) [7,8], os polidiacetilenos [9] e nos PAT não dopados tanto em solução [4] como no estado sólido [5,6]. Neste último caso as amostras se caracterizam pela predominância de acoplamentos *cabeça-cauda* dos grupos laterais; o fenômeno não ocorre em polímeros regioquimicamente bem definidos com acoplamentos do tipo *cabeça-cabeça* [2]. Como indica o nome, o termocromismo se traduz por modificações na coloração do mate-

ria associadas à mudança de temperatura. A posição do pico mais intenso do espectro de absorção óptica, usualmente associado às transições eletrônicas $\pi \rightarrow \pi^*$, se desloca reversivelmente para energias mais altas com o aumento da temperatura. Por exemplo, para o poli(3-hexiltiofeno) - com cadeias laterais de seis átomos de carbono - um aumento do valor da primeira absorção óptica da ordem de 0.5 eV é observado quando do aquecimento das amostras da temperatura ambiente à 190° C, associado a uma mudança de coloração do violeta ao laranja [5].

Dentre os sistemas poliméricos citados acima somente os PAT exibem efeitos termocrômicos na região do espectro óptico correspondente à radiação visível, o que torna estes sistemas foco de interesse de uma série de aplicações potenciais (dispositivos termocrômicos); nos polidiacetilenos e poli(alquilsilanos) o termocromismo é observado na parcela ultravioleta do espectro. Além do espectro de absorção óptica, o padrão do espectro de raios-X também apresenta mudanças reversíveis sob ciclos de aquecimento e resfriamento [6]. Entretanto a transição termocrômica não parece ser um fenômeno completamente reversível, uma vez que novos modos de infra-vermelho induzidos no processo de aquecimento persistem após o resfriamento da amostra.

O fenômeno do termocromismo é usualmente atribuído a defeitos conformacionais induzidos termicamente associados a rotações dos anéis de tiofeno com relação ao plano da cadeia; experimentalmente observa-se que as cadeias de PAT à baixa temperatura adotam uma conformação planar [6]. A ocorrência destes defeitos nos polímeros substituídos deve ser largamente favorecida com relação ao politiofeno pela diminuição da interação entre cadeias provocada pela presença dos grupos laterais alifáticos. A escala de energia para rotações em torno de ligações simples carbono-carbono em moléculas isoladas é comparável às energias térmicas, logo pode-se esperar neste caso a presença de um número considerável

de rotações mesmo à temperatura ambiente. O aumento do *gap* óptico estaria portanto associado à diminuição reversível do comprimento de conjugação nos ciclos de aquecimento e resfriamento. Como discutimos em outros capítulos da tese a intensidade do acoplamento entre a estrutura geométrica/conformacional e a estrutura eletrônica nos polímeros conjugados é responsável pela maioria das propriedades não usuais apresentadas por estes sistemas; neste caso uma rotação de $\pm\frac{\pi}{2}$ de um dado anel de tiofeno seria responsável por uma interrupção local da conjugação, mostrando como a estrutura eletrônica pode ser consideravelmente afetada por este tipo de modificação conformacional.

Alguns modelos teóricos baseados em cálculos de estrutura eletrônica assumindo uma distribuição regular de defeitos conformacionais conseguiram descrever o aumento do *gap* óptico em função do ângulo de torsão e do número de anéis das sub-unidades coplanares da cadeia [10], ou ainda considerando-se uma transição da cadeia linear para uma hélice [11]. Entretanto acredita-se que o processo térmico deve induzir a desordem conformacional [12,13], como mostram claramente a evolução dos dados de raios-X com a temperatura para o poli(3-hexiltiofeno) [6] ou ainda o fenômeno de histerese do espectro infra-vermelho observado durante os ciclos de aquecimento e resfriamento da amostra [6]. Os modos induzidos pelo tratamento térmico são característicos de cadeias isoladas e interpretados em função de quebra local de simetria.

Analisaremos portanto neste capítulo os efeitos da desordem estrutural induzida termicamente na estrutura eletrônica de cadeias de PAT. Conforme discutiremos em detalhe no próximo item um modelo estatístico simples será utilizado para simular a configuração de uma cadeia de PAT numa determinada temperatura. Supõe-se que os anéis podem girar independentemente contra uma barreira de torsão que resulta da soma do potencial intrínseco de rotação e de um potencial fenomenológico de “estado sólido”, incorporando o

efeito de empilhamento das cadeias. A estrutura eletrônica de cadeias desordenadas contendo até 200 anéis de tiofeno será obtida a partir de uma metodologia análoga à discutida no capítulo anterior, *i.e.*, da utilização da técnica NFC combinada ao método VEH. Como ponto de partida uma série de cálculos AM1 foi realizada para estimar a energia total em função do ângulo de torsão entre anéis para moléculas de dialquil-bitienil [14]. Foi investigada ainda a dependência do potencial de torsão em função da posição de substituição bem como da extensão do grupo alifático lateral.

4.2 Teoria

O estudo das modificações conformacionais induzidas termicamente em uma cadeia de PAT tem como ponto de partida a determinação das barreiras de potencial relacionadas ao movimento de torsão dos tiofenos em torno das ligações entre os anéis do polímero. Consideraremos que estas modificações conformacionais podem ser investigadas avaliando-se separadamente as contribuições relacionadas à interação ao longo da cadeia daquela associada à interação entre cadeias. Portanto, o potencial de torsão será dado pela soma de duas contribuições: um termo que responde pelo potencial intrínseco de rotação que chamaremos simplesmente de potencial molecular, descrito pela curva de potencial de torsão de moléculas de dialquil-bitienil, e um termo fenomenológico de “estado sólido”, relacionado à energia de empilhamento das cadeias.

As curvas de potencial de torsão para o bitienil bi-substituído por cadeias alifáticas são obtidas a partir de otimizações totais de geometria utilizando-se o método AM1, que pode ser considerado, conforme já discutimos, uma versão aprimorada do MNDO. As modificações introduzidas no Hamiltoniano do AM1 mostraram ser capazes de corrigir algumas das principais deficiências do MNDO, como por exemplo a imprecisão nos cálculos envol-

vendo ângulos de torção em sistemas conjugados [15]. O AM1 tem se mostrado confiável na previsão de ângulos diedrais nestes sistemas [16]; embora as barreiras de torção sejam geralmente subestimadas com relação à valores experimentais [17], as tendências gerais dentro de uma série de compostos estruturalmente similares é corretamente reproduzida. Afim de se investigar a influência da posição relativa e da extensão dos cadeias alifáticas no potencial de torção das moléculas de dialquil-bitienil, os cálculos foram efetuados considerando-se cada um dos acoplamentos distintos dos grupos laterais apresentados na Fig. 4.2, e a substituição por cadeias alquila com dois (grupo etil), quatro (butil) ou seis (hexil) átomos de carbono.

Os valores da energia total, relativos à configuração mais estável, em função do ângulo de torção entre os anéis para as moléculas de dialquil-bitienil fornecidos pelo AM1 serão ajustados segundo a seguinte expressão analítica utilizada como potencial efetivo modelo para o potencial de torção molecular:

$$V(\theta) = -E_c \cos(2\theta) + E_s \cos(\theta) + C \quad (4.1)$$

onde θ é o ângulo de torção entre os anéis de tiofeno como mostrado na Fig. 4.1. O primeiro termo representa a contribuição da energia de conjugação e o segundo a componente de interação estérica. Como podemos notar a componente de conjugação tem uma periodicidade de π e apresenta o valor mínimo em $\theta=0$ (assumindo-se E_c positivo), correspondendo à situação em que a molécula é planar, e o máximo em $\theta=\frac{\pi}{2}$, uma conformação onde a conjugação é nula. Já o segundo termo, cuja periodicidade é de 2π , está relacionado a interações entre átomos não ligados de anéis adjacentes que interferem na estabilidade de uma determinada conformação em razão da sua distância relativa. No caso em questão a interação dos átomos de hidrogênio da cadeia alifática conectada a um dado anel com o

átomo de enxofre do anel vizinho pode a princípio desfavorecer a obtenção de uma conformação planar para o estado fundamental, que entretanto deve ser a conformação mais estável - com os átomos de enxofre dos anéis adjacentes apontando em direções opostas, conhecida como *anti* - para o bitienil não substituído.

O mesmo tipo de potencial efetivo utilizado acima no ajuste das curvas de potencial de torsão molecular, mais especificamente o termo relacionado à energia de conjugação, será utilizado para modelar a interação de empilhamento. A descrição desta interação a partir de cálculos como os realizados através do método AM1 para a barreira de torsão molecular não é viável considerando-se a complexidade e diversidade das interações entre cadeias em amostras sólidas ou em solução. Consideraremos portanto uma descrição fenomenológica do potencial de “estado sólido” segundo a equação seguinte:

$$V_{ss} = \frac{H_{ss}}{2}[1 - \cos(2\theta)] \quad (4.2)$$

Onde H_{ss} é a altura da barreira que dependerá da extensão do grupo lateral alifático, que influencia por sua vez diretamente a interação entre cadeias.

Uma vez determinadas as contribuições para a barreira de torsão de um anel de tiofeno em cadeias de PAT a distribuição de probabilidade de ângulos de torsão para uma dada temperatura, $D(\theta)$, será descrita através da distribuição clássica:

$$D(\theta) = \exp\left[\frac{-V_{total}(\theta)}{kT}\right] \quad (4.3)$$

Na equação acima $V_{total}(\theta)$ representa a adição dos potenciais das barreiras de torsão molecular e de estado sólido. Cadeias contendo 200 anéis de tiofeno serão simuladas para representar uma dada distribuição.

A estrutura eletrônica destas cadeias, relacionadas a valores distintos de temperatura e da altura da barreira de estado sólido, será investigada a partir da aplicação de uma

metodologia análoga à descrita no capítulo anterior baseada na utilização da técnica NFC combinada ao método VEH. A matriz de Fock para os elétrons de valência, representada em uma base de orbitais atômicos, é construída a partir da informação transferida de cálculos realizados para os diferentes dímeros de tiofeno que compõem o polímero. A origem da diversidade dos blocos moleculares distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia está relacionada neste caso a valores distintos para o ângulo de torsão. Assumimos, afim de limitar o número de dímeros a serem considerados, que este ângulo possa variar em intervalos de $\frac{\pi}{12}$. A população de cada um dos diferentes ângulos diedrais é ditada pela sua probabilidade de ocorrência, $p(\theta)$, que provém da integração da distribuição $D(\theta)$ em torno do valor considerado:

$$p(\theta) = \frac{1}{N} \int_{\theta-\delta}^{\theta+\delta} D(\vartheta) d\vartheta \quad (4.4)$$

Sendo N a constante de normalização. O efeito da temperatura na estrutura eletrônica do polímero será portanto investigado acompanhando-se o valor do *gap* óptico calculado a diferentes temperaturas, traduzido pelo valor da separação HOMO-LUMO das cadeias de 200 anéis de tiofeno geradas segundo as populações de ângulos de torsão $p(\theta)$ correspondentes.

É importante ressaltar que para efeito dos cálculos de estrutura eletrônica não levaremos em consideração a presença das cadeias alifáticas, uma vez que a sua influência nos estados de valência de energia mais alta é reconhecidamente irrelevante [18]. Estes estados têm uma contribuição predominante dos orbitais p_z dos átomos de carbono e enxofre que participam das ligações π dos anéis de tiofeno. Por sua vez os estados eletrônicos relacionados às cadeias alifáticas, que contam apenas com carbonos saturados conectados por ligações do tipo σ apresentam energia muito mais baixa do que aquelas relacionadas às ligações π .

4.3 Resultados

Inicialmente apresentamos na Fig. 4.3 os resultados obtidos para a geometria do estado fundamental das moléculas de (dihexil)-bitienil, como também para a molécula de bitienil. Os três tipos de acoplamento entre os radicais alifáticos são considerados, respectivamente, *cabeça-cabeça* (3-3'), *cabeça-cauda* (3-4') e *cauda-cauda* (4-4'); o acoplamento predominante nos polímeros que exibem termocromismo é o do tipo *cabeça-cauda*, com a ocorrência de “defeitos” do tipo *cabeça-cabeça* (e conseqüentemente *cauda-cauda*) em menor escala [2]. A estrutura geométrica calculada para as moléculas bi-substituídas por radicais etil e butil não será apresentada uma vez que elas são praticamente idênticas às da Fig. 4.3, concordando com resultados anteriores obtidos a partir do MNDO [19] que demonstraram que a geometria dos oligômeros de PAT independe da extensão do grupo alquila. A observação dos dados da Fig. 4.3 nos leva ainda a concluir que os valores dos comprimentos e ângulos de ligação não são afetados pela presença dos ligantes, uma vez que eles não sofrem alterações significativas nos dímeros substituídos comparando-se com os valores correspondentes do bitienil não substituído. Entretanto o valor do ângulo de torsão entre anéis correspondente à configuração mais estável é drasticamente afetado pelo tipo de acoplamento entre os grupos laterais, como nos revela a Fig. 4.4.

Na Fig. 4.4 são apresentadas as curvas do potencial intrínseco de rotação $V(\theta)$ para as moléculas de dialquil-bitienil em função do tipo de acoplamento das cadeias laterais, ajustadas com base no modelo representado pela eq. 4.1 acima. Os dados mostram que o (dialquil)-bitienil com acoplamento do tipo *cauda-cauda* como também o bitienil, para os quais as curvas de potencial de torsão são praticamente idênticas, apresentam o mínimo da energia total correspondente a $\theta = 0$ com barreiras de potencial de 0.62 kcal e 0.63 kcal res-

pectivamente. Elas devem ser portanto moléculas planares, contrariamente ao isômero com acoplamento *cabeça-cabeça* que apresenta um ângulo de torsão de 90° para conformação mais estável e uma barreira de 2.65 kcal com relação à geometria planar. Estes valores são por sua vez de 100.6° e 0.66 kcal para o isômero conformacional *cabeça-cauda*. Otimizações de geometria AM1 foram também realizadas para trímeros e pentâmeros de tiofeno substituídos com acoplamento *cabeça-cauda* dos grupos laterais para determinação do valor mais estável do ângulo de torsão entre anéis; os cálculos com oligômeros mais extensos têm como objetivo evitar a possível influência dos efeitos de ponta como também verificar o quanto as interações σ - π , características de sistemas não planares, poderiam modificar o resultado obtido para o dímero. As geometrias calculadas para o estado fundamental são entretanto consistentes com aquelas previamente obtidas para os dímeros: os anéis de tiofeno se posicionam a 90° uns com relação aos outros e o valor da barreira de torsão é da ordem de 0.6 kcal por par de anéis. Nós relembramos que os valores obtidos para as barreiras de torsão podem não ser realísticos, embora a experiência com a aplicação do AM1 nos leva a acreditar que eles podem ser usados para comparação entre os diferentes isômeros conformacionais.

Estes resultados são significativos à luz dos diversos trabalhos teóricos publicados sobre a estrutura eletrônica dos PAT [20] que adotam na sua maioria a curva de potencial de torsão para a molécula de bitienil como um modelo para o polímero substituído. Como discutido acima a forma do potencial de torsão está intimamente ligada à regioquímica da substituição; a consideração do tipo de acoplamento é portanto fundamental no estudo do movimento de torsão dos tiofenos induzido termicamente. O termocromismo é observado em amostras de politiofeno substituídos de forma não regioespecífica, caracterizadas pela predominância de acoplamentos *cabeça-cauda*. Os resultados das otimizações de geome-

energia necessária para induzir as rotações. Esta observação está de acordo com os dados experimentais que mostram uma redução da temperatura de transição termocrômica com

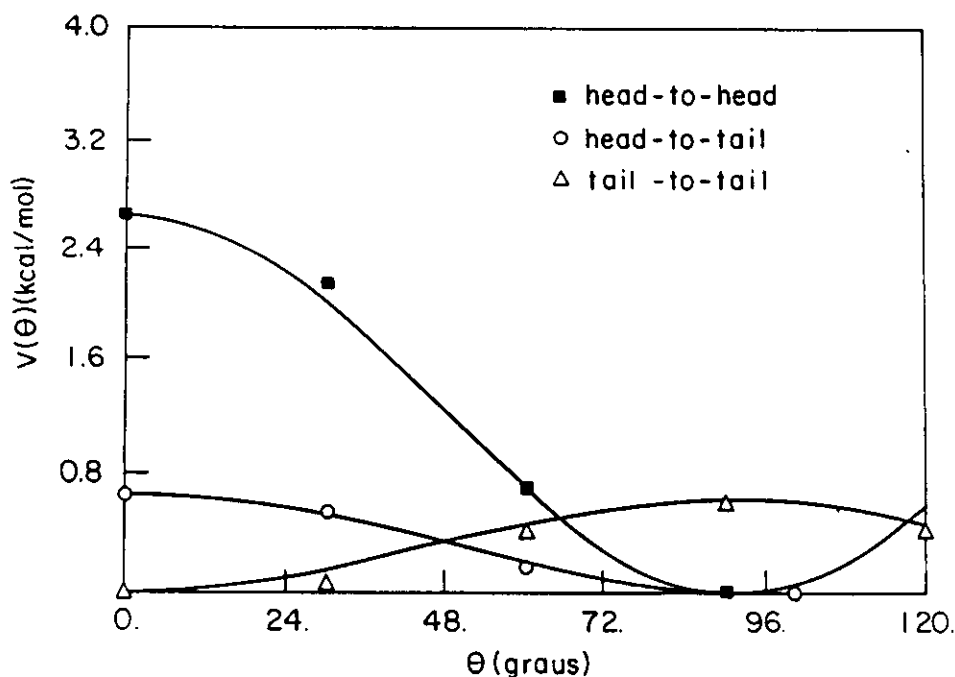


Fig. 4.4: Curvas de potencial de torsão molecular para os três diferentes acoplamentos nos dímeros: *cabeça-cabeça* (*head-to-head*); *cabeça-cauda* (*head-to-tail*) e *cauda-cauda* (*tail-to-tail*).

o aumento da extensão do grupo lateral. Nós consideramos o efeito da interação de empilhamento através da adição de um potencial fenomenológico de estado sólido, conforme descrito na eq. 4.2, aos potenciais intrínsecos de torsão. A forma do potencial total associado às rotações dos anéis de tiofeno em torno da ligação entre anéis é esquematizada na

Fig. 4.5.

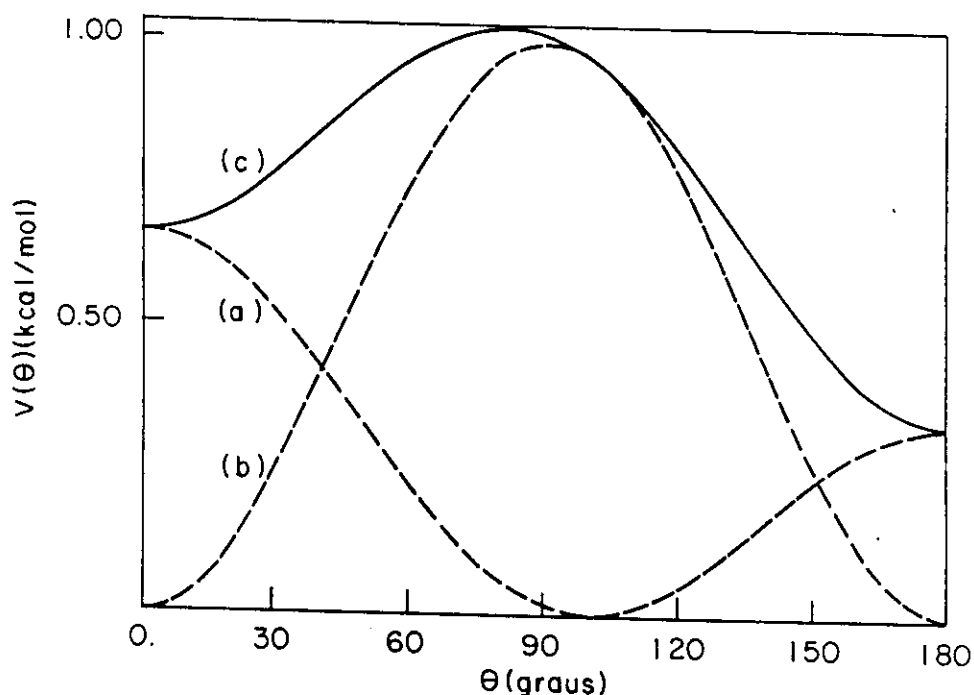


Fig. 4.5: Potencial total de torsão típico calculado segundo as eqs. 4.1 e 4.2 (veja texto): (a) potencial molecular obtido a partir dos cálculos AM1; (b) potencial fenomenológico de estado sólido; (c) curva de potencial total.

As distribuições de probabilidade de ângulos de torsão θ foram portanto calculadas a partir da eq. 4.3 considerando-se os valores de 1.5 kcal e 2.0 kcal para a altura da potencial de estado sólido. Assumimos que os acoplamentos são predominantemente do tipo *cabeça-cauda*, com 20% de defeitos distribuídos randomicamente, sendo 10% de acoplamentos do tipo *cabeça-cabeça* e 10% do tipo *cauda-cauda*. A parcela de $V_{total}(\theta)$ relacionada ao potencial intrínseco de rotação é dada por:

$$V(\theta) = (1 - p)V_{hc}(\theta) + \frac{p}{2}V_{hh}(\theta) + \frac{p}{2}V_{tt}(\theta) \quad (4.5)$$

Onde os termos $V_{ht}(\theta)$, $V_{hh}(\theta)$ e $V_{tt}(\theta)$ representam os potenciais apresentados na Fig. 4.4 ajustados segundo a eq. 4.1 respectivamente para os acoplamentos do tipo *cabeça-cauda*, *cabeça-cabeça*, e *cauda-cauda*, e p , a concentração de defeitos. Na Fig. 4.6 são apresentadas as distribuições calculadas para uma série de temperaturas diferentes adotando-se o valor de 1.5 kcal para a altura do potencial de estado sólido (H_{ss}). Em destaque na mesma figura distribuições obtidas à 300 K variando-se o valor de H_{ss} . Como podemos observar as distribuições de probabilidades tendem a distribuições uniformes com o aumento da temperatura, não privilegiando determinados ângulos de torção preferenciais conforme sugerido na literatura [20]; o aumento de temperatura implica naturalmente em um aumento da probabilidade de ocorrência de ângulos de torção maiores. Para uma dada temperatura a diminuição do valor de H_{ss} leva também a uma diminuição da probabilidade de ocorrência de ângulos próximos de zero, simulando o efeito da substituição por cadeias alifáticas mais longas.

Cadeias contendo 200 anéis de tiofeno representativas de uma dada distribuição $D(\theta)$ foram simuladas seguindo o procedimento descrito na eq. 4.4. Consideramos que o valor dos ângulos de torção possa variar em intervalos de $\frac{\pi}{12}$ entre $-\frac{\pi}{2}$ a $\frac{\pi}{2}$, assumindo que a distribuição de probabilidades é simétrica para ângulos positivos e negativos. O máximo valor para o módulo de θ foi limitado a $\frac{\pi}{2}$ uma vez que o ajuste dos potenciais intrínsecos de rotação, como descrito na seção anterior, foi realizado para ângulos inferiores a $\frac{2\pi}{3}$; não foi possível efetuar a um ajuste único no intervalo completo de 0 a π (o potencial não é simétrico em torno de $\frac{\pi}{2}$). Assim, como a probabilidade de ocorrência de ângulos de torção muito grandes, para os quais inclusive os resultados AM1 podem ser imprecisos, é muito pequena para a maioria das temperaturas consideradas, a nossa escolha do intervalo de variação do ângulo de torção decorre naturalmente. Os resultados computados para

Tabela 4.1: *Gaps* ópticos, em eV, em função da temperatura e do potencial de estado sólido H_{ss} (em kcal).

H_{ss} (kcal)	T(K)	0	150	300	450
1.5		1.605	1.931	2.231	2.231
2.0		1.605	1.877	2.094	2.257

o *gap* óptico de cada uma das cadeias simuladas a partir da utilização da técnica NFC é apresentado na tabela 4.1.

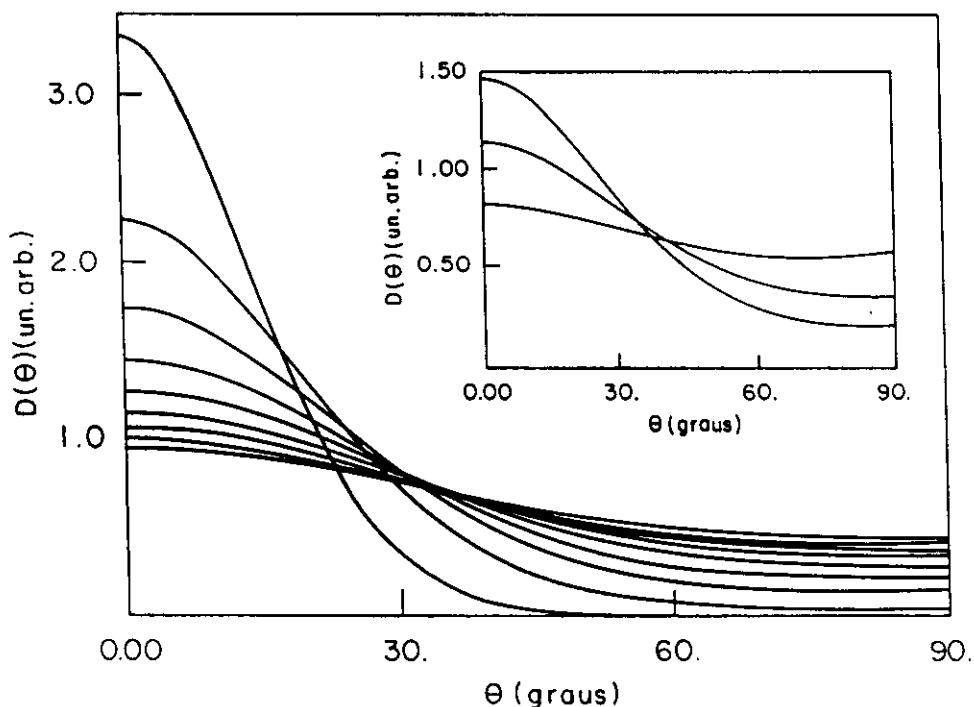


Fig. 4.6: Distribuição de ângulos $D(\theta)$ (un. arbitrárias) para diferentes temperaturas. Em $\theta=0$ de cima para baixo: 50 K, 100 K, 150 K, 200 K, 250 K, 300 K, 350 K, 400 K, 450 K. Em destaque $D(\theta)$ calculada em $T=300$ K para $H_{ss} = 2.0, 1.5$ e 1.0 kcal, sucessivamente de cima para baixo em $\theta=0$.

Podemos notar que, para o primeiro conjunto de dados ($H_{ss} = 1.5$ kcal), o valor do *gap* óptico (separação $\pi \rightarrow \pi^*$) aumenta rapidamente até o valor de 2.231 eV à temperatura ambiente, mantendo-se constante para temperaturas mais elevadas. Este resultado representa uma diferença de aproximadamente 0.6 eV com relação ao valor calculado à temperatura zero, 1.605 eV, o que está de acordo com dados experimentais para o poli(hexiltiofeno) [3]. Entretanto, o comportamento do *gap* em função da temperatura apresentado na tabela 4.1 é diferente daquele observado experimentalmente: o aumento do *gap* óptico tem início à temperatura ambiente, saturando-se em cerca de 450 K para PAT substituídos com radicais alquila extensos. É possível que a barreira de estado sólido possa ser ela mesma afetada pela desordem, conforme sugerido recentemente [21], fazendo com que a forma do potencial não se mantenha constante para diferentes temperaturas, o que poderia explicar esta diferença.

Outro resultado experimental importante ligado ao fenômeno do termocromismo pode ser interpretado com base no nosso modelo. Embora pequena, existe a possibilidade de ocorrência de ângulos de torção superiores a $\frac{\pi}{2}$ com o aumento da temperatura. Como as curvas de potencial de torção não são simétricas em torno de $\frac{\pi}{2}$ alguns destes ângulos podem ser congelados no processo de resfriamento em torno de $\theta = \pi$, caracterizando uma conformação local conhecida como *syn*, ao invés de retornarem à conformação original *anti*. O espectro infra-vermelho seria afetado por essa quebra de simetria, embora o espectro de absorção não deva apresentar mudanças significativas já que as diferenças nas geometrias das conformações *syn* e *anti* são desprezíveis [19]. Este comportamento poderia portanto explicar a não-reversibilidade do espectro infra-vermelho nos ciclos de aquecimento e resfriamento observado para o polímero [6].

Há ainda outras evidências da influência do tipo de acoplamento dos grupos laterais sobre o potencial intrínseco de torsão para os dímeros bi-substituídos. Observa-se experimentalmente que o material composto por dímeros com acoplamento do tipo *cabeça-cauda* se cristaliza a baixas temperaturas, ao contrário do caso de moléculas que exibem o acoplamento *cabeça-cabeça*, que se transformam em um material vítreo nas mesmas condições [2]. Como mostra a Fig. 4.4 o isômero conformacional *cabeça-cabeça* tem uma barreira contra a planaridade que é cerca de quatro vezes maior que a barreira do isômero *cabeça-cauda*. As interações estéricas são portanto maximizadas no primeiro caso, diminuindo a intensidade das interações intermoleculares e desfavorecendo a formação de uma ordem cristalina à baixas temperaturas. Deve-se ressaltar também que os poli(alquiltiofenos) regioespecíficos com acoplamentos do tipo *cabeça-cabeça* não apresentam solvatocromismo [2], o que implica em um esqueleto molecular rígido e é consistente com o alto valor para a barreira de torsão obtido para o dímero *cabeça-cabeça* (comparativamente aos outros isômeros conformacionais).

Podemos portanto concluir a partir dos resultados apresentados que a metodologia apresentada mostrou-se adequada ao tratamento da desordem conformacional induzida termicamente, sendo capaz de explicar uma série de observações experimentais relacionadas ao fenômeno do termocromismo nos politiofenos substituídos. É importante ressaltar que a distribuição aleatória dos ângulos de torsão, além de ser fisicamente mais razoável que a formação de sub-unidades coplanares contendo alguns anéis e com ângulo de torsão fixo, adotada por alguns autores [20], é fundamental na compreensão de alguns aspectos experimentais relacionados à transição termocrômica, como o padrão do espectro de raios-X e o fenômeno de histerese do espectro de infra-vermelho nos ciclos de aquecimento e resfriamento das amostras de PAT.

O modelo desenvolvido para o estudo do movimento de torção dos tiofenos em torno das ligações entre anéis tem como particularidade a consideração do efeito dos diferentes tipos de acoplamento entre os ligantes laterais nas barreiras de torção, como também da inclusão, através de uma abordagem fenomenológica, da interação de empilhamento entre cadeias. Estes aspectos são de grande importância para a formulação de modelo realístico para o termocromismo, tendo como base a utilização da técnica NFC combinada ao método VEH.

REFEÊNCIAS

- 1 K. Jen, R. Obodi e R. Elsenbaumer, *Polym. Mat. Sci. Eng.* **53**, 79(1985).
- 2 R.M. Souto Maior, K. Hinkelmann, H. Eckert e F. Wudl, *Macromol.* **23**, 1268 (1990).
- 3 O. Inganäs, G. Gustafsson e W.R. Salaneck, *Synth. Met.* **38**, C377(1989).
- 4 S. Hotta, S.D.D.V. Rughooputh, A.J. Heeger e F. Wudl, *Macromol.* **20**, 212(1987).
- 5 O. Ingans, W.R. Salaneck, J.E. Österholm e J. Laakso, *Synth. Met.* **22**, 395(1989).
- 6 M.J. Winokur, D. Spiegel, Y. Kim, S. Hotta e A.J. Heeger, *Synth. Met.* **28**, C419(1989).
- 7 R.D. Miller, D. Hoter, J.F. Halbot e G.N. Fickes, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 2172(1985).
- 8 H. Kuzmany, J.F. Halbot, B.L. Former e R.D. Miller, *J. Chem. Phys.* **85**, 7413(1986).
- 9 G.N. Patel, R.R. Chance e J.D. Witt, *J. Chem. Phys.* **70**, 4387(1979).
- 10 W.R. Salaneck, O. Inganäs, B. Thémans, J.O. Nilsson, B. Sjögren, J.E. Österholm, J.L. Brédas e S. Svensson, *J. Chem. Phys.* **89**, 4613(1989).
- 11 C.X. Cui e M. Kertesz, *Phys. Rev. B* **40**, 9661(1989).
- 12 V. Dobrosavljević R.M. Stratt, *Phys. Rev. B* **35**, 2781(1987).
- 13 G. Rossi, R.R. Chance e R. Silbey, *J. Chem. Phys.* **90**, 7594(1990).
- 14 D.A. dos Santos, D.S. Galvão, B. Laks e M.C. dos Santos, *Chem. Phys. Lett.* **184**, 579(1991).
- 15 M.J.S. Dewar, E.G. Zebisch, E.F. Healy e J.J.P. Stewart, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 4433(1985).
- 16 D.A. dos Santos, D.S. Galvão, B. Laks, M.W.C. Dezotti e M.A. de Paoli, *Chem. Phys.* **144**, 103(1990).
- 17 W.M.F. Fabian, *J. Comput. Chem.* **9**, 369(1989).
- 18 B. Thémans, J.M. André e J.L. Brédas, *Synth. Met.* **21**, 149(1987).

- 19 B. Thémans, W.R. Salaneck e J.L. Brédas, *Synth. Met.* 28, C359(1989).
- 20 W.R. Salaneck, O. Inganäs, J.O. Nilsson, J.E. Österholm, B. Thémans e J.L. Brédas, *Synth. Met.* 28, C451(1989).
- 21 K. Tashiro, K. Ono, Y. Minagawa, K. Kobayashi, T. Kawai e K. Yoshino, *Synth. Met.* 41-43, 571(1991).

Capítulo 5

Conclusões Finais

Apresentamos ao longo deste trabalho o estudo de aspectos importantes da física dos polímeros conjugados condutores de eletricidade associados à desordem: a transição isolante-metal, o termocromismo e a influência das irregularidades de polimerização nas propriedades de transporte. As características peculiares destes sistemas fizeram com que eles se tornassem foco de inúmeros trabalhos ao longo dos últimos 15 anos, englobando desde estudos relacionados com as aplicações práticas como também os aspectos fundamentais ligados especialmente ao fenômeno da condutividade metálica exibida por estes polímeros sob dopagem química. Conforme discutimos no primeiro capítulo, a desordem pode desempenhar um papel fundamental na transição para o estado metálico observada nas polianilinas; além disso, a formação de arranjos não periódicos das distorções geométricas induzidas no processo de dopagem (sólitons, pólarons ou bipólarons) pode também estar relacionada à transição metálica no poliacetileno ou ainda no politiofeno [1-3]. A possibilidade da ausência de localização em um sistema quase unidimensional desordenado é outro resultado importante discutido neste capítulo que tem motivado uma série de trabalhos recentes sobre a estabilidade dos estados não localizados nestes sistemas [4-7].

Os resultados obtidos para os problemas tratados confirmam a adequação do método-

logia desenvolvida, baseada na utilização da técnica NFC, para a obtenção da estrutura eletrônica de polímeros conjugados não periódicos. É importante ressaltar que a técnica NFC não introduz nenhuma aproximação adicional no cálculo da densidade de estados eletrônicos além daquelas inerentes ao Hamiltoniano empregado; a sua utilização não interfere, aliás, na escolha do modelo para o tratamento das interações eletrônicas, como mostramos neste trabalho onde a técnica NFC foi utilizada em conjunto ao Hamiltoniano Hückel (para as polianilinas) bem como ao método VEH (para o politiofeno). Com relação à desordem foram estudados casos de desordem aleatória como também sistemas condicionados à uma ordem de curto alcance, para os quais foram considerados os processos de ordenamento e segregação de fases. Acreditamos portanto que a metodologia desenvolvida é suficientemente flexível para a utilização em uma série de novos problemas de interesse na área de polímeros conjugados. Poderíamos citar, por exemplo, o estudo da estrutura eletrônica de sistemas do tipo $\cdots - [(R)_n - (R')_m]_x - \cdots$, onde R e R' representam os monômeros de polímeros condutores usuais. Estes copolímeros podem apresentar baixo valor para o *gap* e elevados valores para as hiperpolarizabilidades ópticas de segunda ordem [8,9].

REFERÊNCIAS

- 1 F.C. Lavarda, D.A. dos Santos, D.S. Galvão e B. Laks, *Chem. Phys.* 155, 1(1991).
- 2 F.C. Lavarda, D.S. Galvão e B. Laks, *Phys. Rev. B* 45, 3107(1992).
- 3 F.C. Lavarda, M.C. dos Santos, D.S. Galvão, e B. Laks, submetido.
- 4 Z.W. Wang, E.M. Scherr, A.G. MacDiarmid e A.J. Epstein, *Phys. Rev. B* 45, 4190(1992).
- 5 D. Jeon, J. Kim, M.C. Gallagher e R.F. Willis, *Science* 256, 1662(1992).
- 6 E.M. Conwell e H.A. Mizes, preprint.
- 7 Q. Li, L. Cruz e P. Phillips, preprint.
- 8 H. Bräuling, G. Blöch e R. Becker, *Synth. Met.* 41-43, 487(1991).
- 9 M. Hanack, G. Hieber, G. Dewald e H. Ritter, *Synth. Met.* 41-43, 507(1991).

Apêndice A: As Técnicas NFC e de Iteração Inversa

Descreveremos brevemente neste apêndice a obtenção do espectro de autovalores λ_i , bem como da função de onda associada a um dado nível energético i (autovetores $|\psi_i\rangle$), para um sistema molecular extenso utilizando-se a técnica NFC (*Negative Factor Counting*) e a técnica de iteração inversa.

A.1 Obtenção do espectro de autovalores: A Técnica NFC

Partimos da equação secular, escrita da seguinte forma:

$$(F - \lambda_i S)|\psi_i\rangle = 0 \quad (\text{A-1})$$

Onde F e S são respectivamente as matrizes de Fock e *Overlap*, descritas em uma base de orbitais atômicos $|\phi_i\rangle$. Assim temos:

$$|\psi_i\rangle = \sum_j c_{ij} |\phi_j\rangle \quad (\text{A-2})$$

$$S_{ij} = \langle \phi_i | \phi_j \rangle \quad (\text{A-3})$$

As raízes da matriz secular $M(\lambda)$,

$$M(\lambda) = (F - \lambda S) \quad (\text{A-4})$$

são dadas pelos zeros do determinante de $M(\lambda)$. Este determinante pode ser facilmente reescrito da seguinte maneira:

$$|M(\lambda)| = |S| |\tilde{F} - \lambda I| \quad (\text{A-5})$$

onde

$$\tilde{F} = S^{-1/2} F S^{-1/2} \quad (\text{A-6})$$

é a matriz de Fock escrita em uma base de orbitais atômicos ortonormalizada e I é a matriz identidade. Desta forma o determinante de $M(\lambda)$ pode ser fatorado em termos que dependem das raízes S_i de S e λ_j de F :

$$|M(\lambda)| = \left(\prod_{i=1}^N S_i \right) \left(\prod_{j=1}^N (\lambda_j - \lambda) \right) \quad (\text{A-7})$$

sendo N igual à ordem da matriz secular. Por outro lado, considerando-se a matriz F seja da forma tridiagonal em blocos:

$$F = \begin{bmatrix} A_1 & B_2 & & \dots & 0 \\ B_2^T & A_2 & B_3 & & 0 \\ & B_3^T & A_3 & B_4 & \dots & 0 \\ & & \dots & & & \\ 0 & \dots & & & B_m^T & A_m \end{bmatrix} \quad (\text{A-8})$$

onde A_i é uma matriz simétrica quadrada de ordem ℓ_i , B_i uma matriz de dimensão $(\ell_{i-1} \times \ell_i)$ e $\sum_{i=1}^m \ell_i = N$, podemos decompor a matriz $M(\lambda)$ em um produto LU:

$$M(\lambda) = L(\lambda)U(\lambda) \quad (\text{A-9})$$

sendo $L(\lambda)$ e $U(\lambda)$ respectivamente matrizes triangulares em bloco inferior e superior, ou seja:

$$L(\lambda) = \begin{bmatrix} I_{\ell_1} & 0 & \dots & 0 \\ L_2(\lambda) & I_{\ell_2} & 0 & \dots & 0 \\ & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & \dots & 0 & L_m(\lambda) & I_{\ell_1} \end{bmatrix} \quad (\text{A-10})$$

e

$$U(\lambda) = \begin{bmatrix} U_1(\lambda) & V_1(\lambda) & \dots & 0 \\ 0 & U_2(\lambda) & V_2(\lambda) & \dots & 0 \\ & & \dots & & \\ 0 & & \dots & 0 & U_m(\lambda) \end{bmatrix} \quad (\text{A-11})$$

A partir das equações A-9, A-10 e A-11 podemos encontrar facilmente as seguintes relações de recorrência para o cálculo das sub-matrizes $U_i(\lambda)$ em função das sub-matrizes A_i e B_i da matriz de Fock:

$$U_j(\lambda) = (A_j - \lambda S_j) - (B_{j+1}^T - \lambda Q_{j+1}^T) U_{j-1}^{-1} (B_{j+1} - \lambda Q_{j+1}) \quad (\text{A-12})$$

com

$$U_1(\lambda) = A_1 - \lambda S_1 \quad (\text{A-13})$$

Nas equações acima S_j e Q_{j+1} representam respectivamente os sub-blocos diagonais e não diagonais da matriz S . Desta forma o determinante da matriz secular será dado por:

$$|M(\lambda)| = \prod_{i=1}^m |U_i(\lambda)| = \prod_{i=1}^m \left(\prod_{k=1}^{\ell_i} u_{ik}(\lambda) \right) \quad (\text{A-14})$$

onde $u_{ik}(\lambda)$ representa o k -ésimo autovalor da sub-matriz $U_i(\lambda)$ de dimensão ℓ_i .

Comparando-se a eq. acima com a eq. A-7 podemos concluir que o número de autovalores λ_i de F menores que um dado valor de λ é igual ao número de autovalores $u_{ik}(\lambda)$ negativos das matrizes $U_i(\lambda)$ calculadas a partir dos sub-blocos das matrizes F e S .

Assim, uma vez que as matrizes $U_i(\lambda)$ podem ser facilmente diagonalizadas para um dado valor de λ , a densidade cumulativa de estados pode ser construída contando-se o número de autovalores $u_{ik}(\lambda)$ negativos em função de λ . Variando-se o valor de λ sobre todo espectro de energia e tomando-se as diferenças entre o número de autovalores $u_{ik}(\lambda)$ negativos para valores consecutivos de λ podemos obter a distribuição de autovalores de F com qualquer grau de precisão desejado.

A.2 A Técnica de Iteração Inversa aplicada ao cálculo dos autovetores

A Técnica de Iteração Inversa é uma alternativa à resolução do sistema de equações extenso representado pela eq. A-1 para a obtenção da função de onda $|\psi_j\rangle$ associada ao autovalor supostamente conhecido λ_j . Considerando-se:

$$|b_1\rangle = \sum_j d_j |\psi_j\rangle \quad (\text{A-15})$$

podemos escrever a seguinte equação tentativa no lugar da eq. A-1:

$$(F - \lambda S)|b_2\rangle = (F - \lambda S) \sum_j \frac{d_j |\psi_j\rangle}{(\lambda_j - \lambda)} = S \sum_j d_j |\psi_j\rangle = S|b_1\rangle \quad (\text{A-16})$$

com

$$|b_2\rangle = \sum_j \frac{d_j |\psi_j\rangle}{(\lambda_j - \lambda)} \quad (\text{A-17})$$

O processo pode ser repetido escrevendo-se:

$$(F - \lambda S)|b_3\rangle = S|b_2\rangle \quad (\text{A-18})$$

se $|b_3\rangle$ é dado por:

$$|b_3\rangle = \left| \sum_j \frac{d_j |\psi_j\rangle}{(\lambda_j - \lambda)^2} \right| \quad (\text{A-19})$$

A repetição sucessiva do procedimento n vezes nos leva à:

$$(F - \lambda S)|b_n\rangle = S|b_{n-1}\rangle \quad (\text{A-20})$$

com

$$|b_n\rangle = \sum_j \frac{d_j |\psi_j\rangle}{(\lambda_j - \lambda)^{n-1}} \quad (\text{A-21})$$

Portanto, se λ é uma boa estimativa do autovalor $\lambda_{j'}$, i. e., $\lambda = \lambda_{j'} + \epsilon$, com ϵ muito menor que a separação média dos autovalores, após um certo número de iterações e da normalização teremos $|b_n\rangle = |\psi_{j'}\rangle$

Na prática os cálculos iterativos seguindo a eq. A-20 são simplificados utilizando-se a decomposição na forma LU da matriz $M(\lambda) = (F - \lambda S)$ sugerida pela eq. A-9. A eq. A-20 é reescrita da seguinte maneira:

$$M(\lambda)|b_n\rangle = |\tilde{b}_{n-1}\rangle \quad (\text{A-22})$$

com $|\tilde{b}_{n-1}\rangle = S|b_{n-1}\rangle$.

Utilizando-se a eq. A-9 temos:

$$L(\lambda)U(\lambda)|b_n\rangle = |\tilde{b}_{n-1}\rangle \quad (\text{A-23})$$

ou

$$U(\lambda)|b_n\rangle = |c\rangle \quad (\text{A-24})$$

$$L(\lambda)|c\rangle = |\tilde{b}_{n-1}\rangle \quad (\text{A-25})$$

Assumindo-se inicialmente que $|\tilde{b}_{n-1}\rangle$ seja o vetor unitário as equações A-24 e A-25 acima são resolvidas facilmente devido à forma das matrizes $L(\lambda)$ e $U(\lambda)$. A convergência é geralmente muito rápida; usualmente apenas algumas repetições são suficientes para a obtenção do autovetor.