

# 1 Introdução

A Nanotecnologia é uma área que possibilita muitas aplicações, sendo que uma delas é a construção de novos materiais condutores, mais especificamente polímeros condutores. Há aproximadamente 40 anos atrás, todos os polímeros baseados em carbono eram considerados como isolantes e por muito tempo, as tentativas para obter um polímero condutor foram frustradas. Somente no início da década de 70, uma nova classe de polímeros foi preparada com significativa capacidade de conduzir eletricidade, permitindo de que materiais orgânicos apresentem alta condutividade elétrica comparável à dos metais.

A descoberta da condutividade nos polímeros aconteceu acidentalmente no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio. Na tentativa de sintetizar o poliacetileno (PA, um pó preto), se produziu um lustroso filme prateado, parecido com uma folha de alumínio. Logo depois, Shirakawa trabalhando em colaboração com MacDiarmid e Heeger na Universidade da Pensilvânia, se verificou que após a dopagem do poliacetileno com iodo, o filme prateado flexível se tornou uma folha metálica dourada [1], cuja condutividade elétrica era sensivelmente aumentada. A obtenção de polímeros condutores pode ser realizada via síntese química ou eletroquímica [73]. Avanços significativos no desenvolvimento de novos materiais foram obtidos ao longo das últimas décadas, visando o aprimoramento de propriedades importantes para aplicações práticas de polímeros condutores. Entretanto as propriedades condutoras destes materiais são altamente dependentes de sua nano estrutura e morfologia, sendo estes fatores determinados pelo método de síntese [18].

Paralelamente ao surgimento de técnicas experimentais, encontramos o desenvolvimento de métodos de cálculos teóricos para o estudo de polímeros que vem sendo usado amplamente nas últimas décadas, incentivado principalmente pelo desenvolvimento de computadores cada vez mais rápidos. A estrutura eletrônica de cadeias de polímero tem sido investigada teoricamente por diversos autores. Estrutura de banda em cadeias desordenadas, estrutura eletrônica de

polímeros conjugados foram estudadas numericamente [2,3], calculando a densidade de estados da polianilina desordenada dopada. De acordo a seus cálculos, a leucoesmeraldina ordenada, esmeraldina ordenada e esmeraldina protonada ordenada apresentam uma energia de Fermi que coincide com o limite do topo da banda de valência. Assim eles deveriam ser isolantes. Porém ao introduzir desordem nas cadeias resulta em uma densidade de estados diferente de zero no nível de Fermi para o caso da esmeraldina protonada. Um resultado interessante desse trabalho é a presença de estados estendidos ou delocalizados em cadeias unidimensionais desordenadas, o que é surpreendente considerando-se o Teorema de Anderson que demonstra que, em princípio todos os estados de um sistema desordenado unidimensional devem ser localizados. Isto abre assim uma nova perspectiva do ponto de vista de condutividade elétrica dos sistemas unidimensionais. Estes resultados foram depois corroborados por Wu e Phillips em [4] e Schulz et al em [5], onde mostraram que a transição metal – isolante na polianilina dopada pode ser explicado pelo mapeamento do Hamiltoniano *tight-binding* a um modelo de dímeros aleatórios. O modelo de dímeros aleatórios, que implica uma desordem correlacionado, é um dos sistemas que possibilitam a existência de estados estendidos em sistemas de uma dimensão. Este fato tem sido utilizado por Phillips e colaboradores para explicar as propriedades de condução do poliacetileno [3].

Nesta teses estudamos uma classe especial de polímeros conjugados, a polianilina, onde a estrutura esta formada por moléculas de tipo benzenóides e quinóides dentro do modelo de Hückel simples e em que o arranjo das unidades monoméricas é aleatório ao longo da cadeia (cadeias desordenadas). Aquele processo em que dois ou mais monômeros são incorporados como unidades integrantes da cadeia polimérica é conhecido como copolimerização e é usado para produzir estruturas com propriedades diferentes dos polímeros de uma única unidade monomérica. Ditas propriedades vão depender geralmente da concentração das unidades monoméricas dentro da cadeia polimérica [6]. O modelo de ligações fortes (*tight-binding*) será usado nos cálculos apresentados neste trabalho porque descreve as características básicas da estrutura eletrônica da polianilina e tornou-se um modelo de referência para os derivados da polianilina desordenada [2,3].

No próximo capítulo se apresenta um estudo da estrutura molecular, propriedades eletrônicas e mecanismo de condução de polímeros conjugados. No capítulo 3 se descreve o polímero da polianilina (PAN) e a influência da desordem na transição metal – isolante da PAN. No capítulo 4 é descrito o modelo do Hamiltoniano de ligações fortes usado, que embora simples, permite uma interpretação local do problema e fornece resultados quantitativos satisfatórios. Serão discutidos a combinação linear de orbitais atômicos (LCAO), desenvolvido para o estudo de moléculas em química quântica, e que permite uma parametrização do Hamiltoniano de ligações fortes na assim chamada teoria de Hückel com a qual estudamos longas cadeias desordenadas de polímeros. A diagonalização do Hamiltoniano permite obter as energias e as autofunções correspondentes do sistema. No capítulo 5 o método das funções de Green será desenvolvido e aplicado para a determinação das propriedades de transporte do sistema molecular do polímero. Assim a contribuição original desta tese consiste no cálculo da condutância destes sistemas para o qual foi utilizado as funções de Green de não – equilíbrio no formalismo de Keldysh. No capítulo 6 são apresentados trabalhos experimentais relatando a condutância medida para a PAN protonada, o que servira como ponto de referência para comparar nossos cálculos de condutância.

No capítulo 7 de resultados serão apresentados a densidade de estados e as propriedades de transporte para diferentes conformações de PAN protonada e não protonada. No último capítulo serão apresentadas as conclusões finais, onde analisaremos em perspectiva o procedimento desenvolvido e os resultados obtidos, bem como a possibilidade da utilização desta metodologia no estudo de outros tipos de polímeros conjugados.