

## 7 Resultados

Neste capítulo são apresentados os resultados dos estudos qualitativos da estrutura eletrônica e transporte de carga do polímero polianilina. Para estudar este sistema fizemos cálculos quânticos para o Hamiltoniano usando a teoria dos Orbitais Moleculares com a teoria de Hückel simples e utilizando o método da Funções de Green para obter a densidade local de estados e o formalismo de Keldysh que permite descrever a condutância eletrônica do sistema.

Assim, nós usamos a teoria de Hückel 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. Assim as configurações para a formação de nosso sistema consideram os seguintes tipos possíveis de monômeros, conforme é apresentado na figura 19.

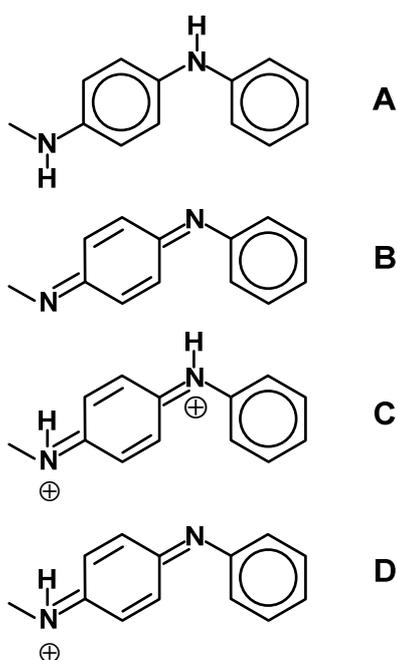


Figura 19. Possíveis configurações (A, B, C e D) dos monômeros que conformarão as respectivas cadeias de PAN.

Para as cadeias de esmeraldina desordenadas consideramos ainda a protonação aleatória gradual, distribuindo aleatoriamente pares de  $-(\oplus NH)=$ , criando grupos de “bipolarons” (configuração C – figura 19) e inclusive grupos isolados de  $-(\oplus NH)=$ , dando lugar à formação de “polarons” (configuração D – figura 19).

A matriz de Hückel destes sistemas, que só considera os orbitais  $\pi$  de valência no modelo de ligações fortes do Hamiltoniano, é construída diretamente através do auxílio de um gerador de números aleatórios e considerando a concentração de cada configuração distribuída em igual proporção ao longo da cadeia (por exemplo  $x = y = 50\%$  na conformação de uma liga binária  $A_xB_y$ ), garantindo assim a maior desordem na formação da polianilina. Como já vimos no capítulo 3 o efeito da desordem é importante no estudo da estrutura eletrônica de polímeros condutores, como pode-se comprovar através de resultados recentes [2,5] que mostram que ela é fundamental na descrição dos mecanismos de condução das polianilinas. Usamos o termo desordem para dizer que a sequência de grupos quinóide – benzenóide é aleatório.

Passamos então ao estudo de cadeias estruturalmente desordenadas de polianilina utilizando o método das funções de Green. Através de um programa computacional desenvolvido na plataforma Linux em linguagem C usando as técnicas mencionadas acima, obteve-se a densidade local de estados ocupados (LDOS) e a condutância do sistema. Para o cálculo desta última se considera que cada configuração da figura 19 apresenta um comprimento médio de  $\sim 8,5 \text{ \AA}$  na estrutura molecular. Assim o sistema total da cadeia, formada de 200 unidades dessas possíveis configurações terá um comprimento total de aproximadamente  $1700 \text{ \AA}$ , obtendo desta forma unidades de  $[S][cm^{-1}]$  para a condutância, o que servirá para comparar os resultados teóricos deste trabalho com os resultados experimentais já relatados no capítulo anterior.

## 7.1. Leucoesmeraldina – Configuração A

A densidade de estados nos sítios do carbono e da  $-NH-$  assim como a condutividade calculadas para a formação da cadeia da leucoesmeraldina {...AAAAA...AAAAA...} O sistema apresenta um caráter isolante onde a posição do nível de Fermi esta localizado no meio do *gap* de aproximadamente  $\approx 1.23\beta$  e a sua condutância é zero como é mostrado na figura 20.

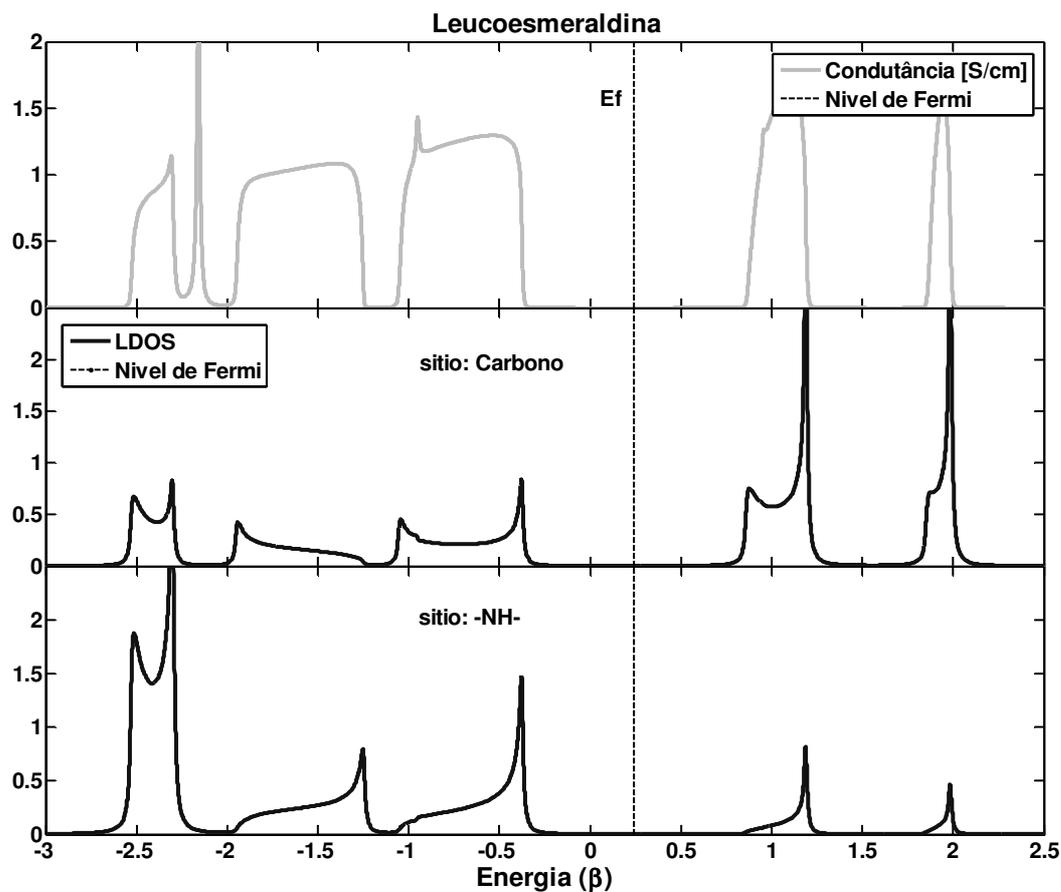


Figura 20. Curva LDOS e Condutância obtida com o método das funções de Green com  $\eta = 10^{-2}$ , para os sítios Carbono e  $-NH-$  na conformação da Leucoesmeraldina indicando a posição da energia de Fermi.

O fato da leucoesmeraldina não incluir elementos impuros dentro dela, os chamados defeitos estruturais como polarons o bipolarons, faz com que o último nível ocupado  $\varepsilon$  esteja na borda da banda de valência. Como observado na figura 21 a condutância é nula para esta situação.

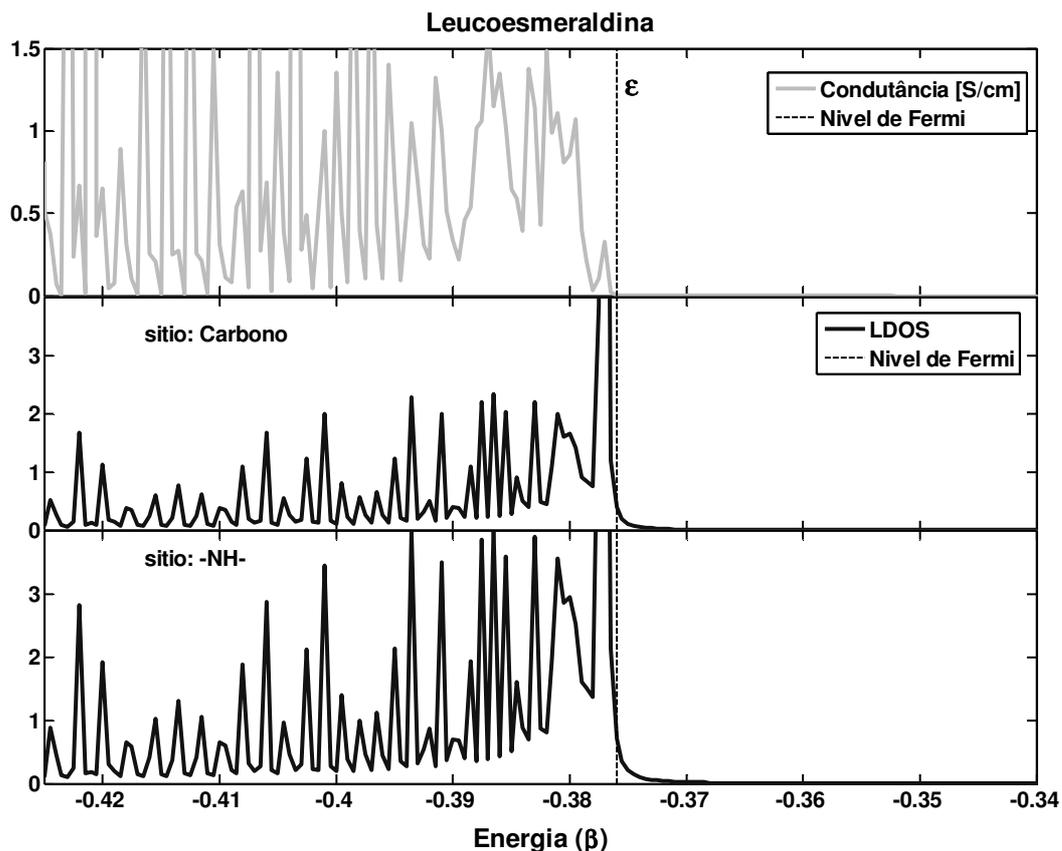


Figura 21. Curvas mais detalhadas mostrando a posição do último nível ocupado  $\epsilon$  dentro da LDOS e Condutância obtida com o método das funções de Green com  $\eta = 10^{-4}$ , para os sítios Carbono e  $-NH-$  na conformação da Leucoesmeraldina.

## 7.2. Pernigranilina – Configuração B

O estudo do transporte eletrônico para o caso da Pernigranilina conformada como segue: {...BBBBB...BBBBB...} é mostrado na figura 22. São apresentadas a condutância e a densidade de estados calculadas nos sítios do carbono e  $-N=$ , assim como a posição exata do nível de Fermi. É notável a presença de estados intermediários o que seria a região do *gap* da Leucoesmeraldina. Esses estados intermediários apresentam um maior pico no sítio do nitrogênio imina  $-N=$  em comparação com o sítio do carbono. O nível de Fermi se encontra localizado entre o topo da banda de valência e a região de estes estados intermediários.

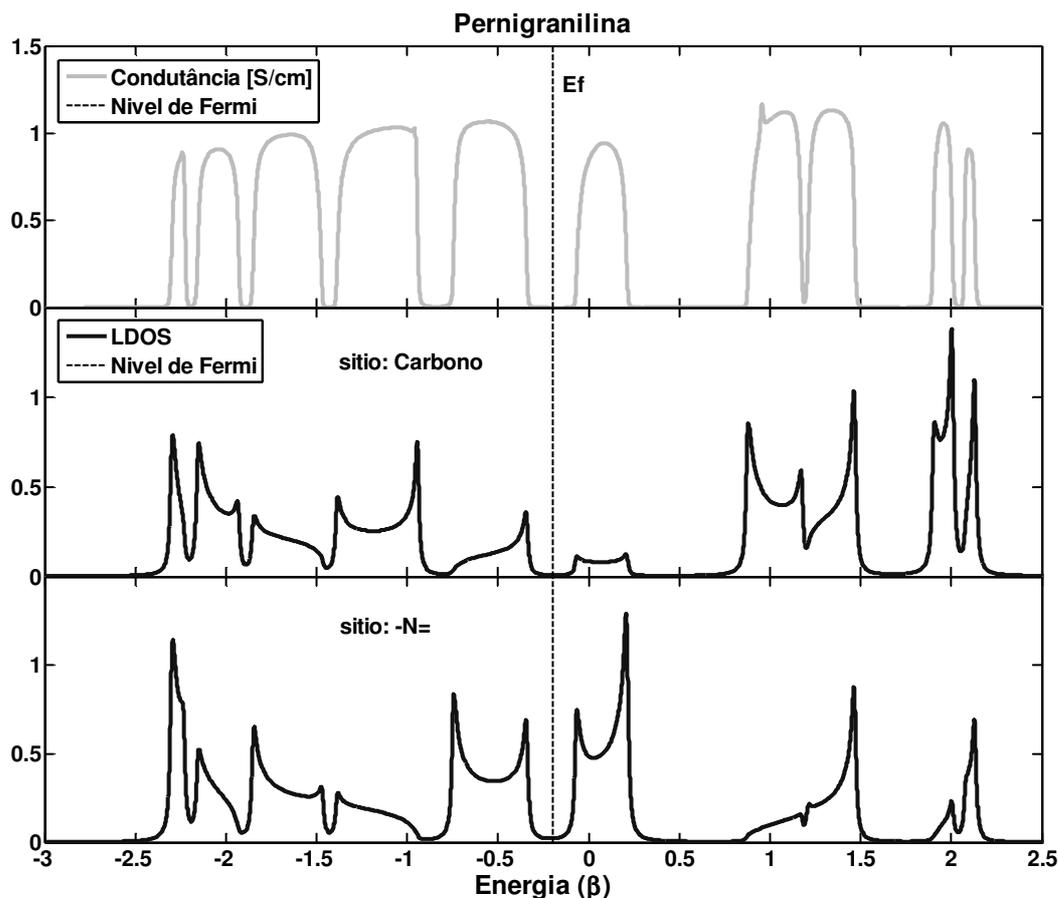


Figura 22. Curva LDOS e Condutância obtida com o método das funções de Green com  $\eta = 10^{-2}$ , para os sítios Carbono e  $-N=$  na conformação da Pernigranilina indicando a posição da energia de Fermi.

A posição detalhada do estado ocupado de mais alta energia  $\varepsilon$  dentro da densidade de estados é mostrada na figura 23, onde para os dois sítios estudados é possível notar como  $\varepsilon$  se encontra na borda da banda de valência. Isto é devido à ausência de impurezas dentro de sua estrutura molecular, razão pela qual a condutância também é zero para este caso. Desta forma a Pernigranilina pode se caracterizar como um semicondutor apresentando um *gap* de aproximadamente  $\approx 0,41\beta$ .

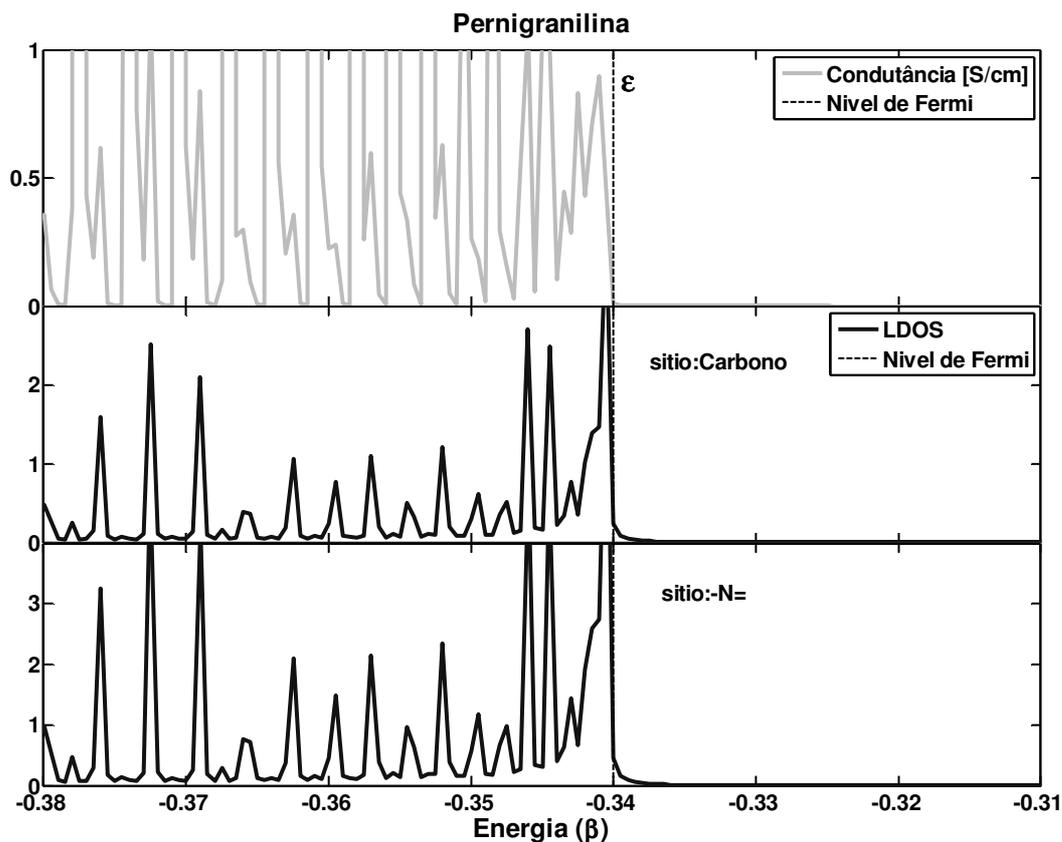


Figura 23. Curvas mais detalhadas mostrando a posição do último nível ocupado  $\epsilon$  dentro da LDOS e Condutância obtida com o método das funções de Green com  $\eta = 10^{-4}$ , para os sítios Carbono e  $-N =$  na conformação da Pernigranilina.

### 7.3. Esmeraldina - Configuração A e B

Na conformação da esmeraldina desordenada em forma aleatória {...BAABB...ABBABA...}, a densidade de estados e condutância são mostrados na figura 24. Podemos observar a banda de valência completamente preenchida e o aparecimento de estados localizados na região do *gap* da leucoesmeraldina. Estes estados, os quais tem mais notoriedade no sítio do nitrogênio imina  $-N =$  são provenientes da Pernigranilina figura 22 mantendo assim o mesmo valor do *gap* de  $\approx 0,41\beta$ , da mesma forma o nível de Fermi também se encontra localizado entre a banda de valência e os estados do meio do *gap*.

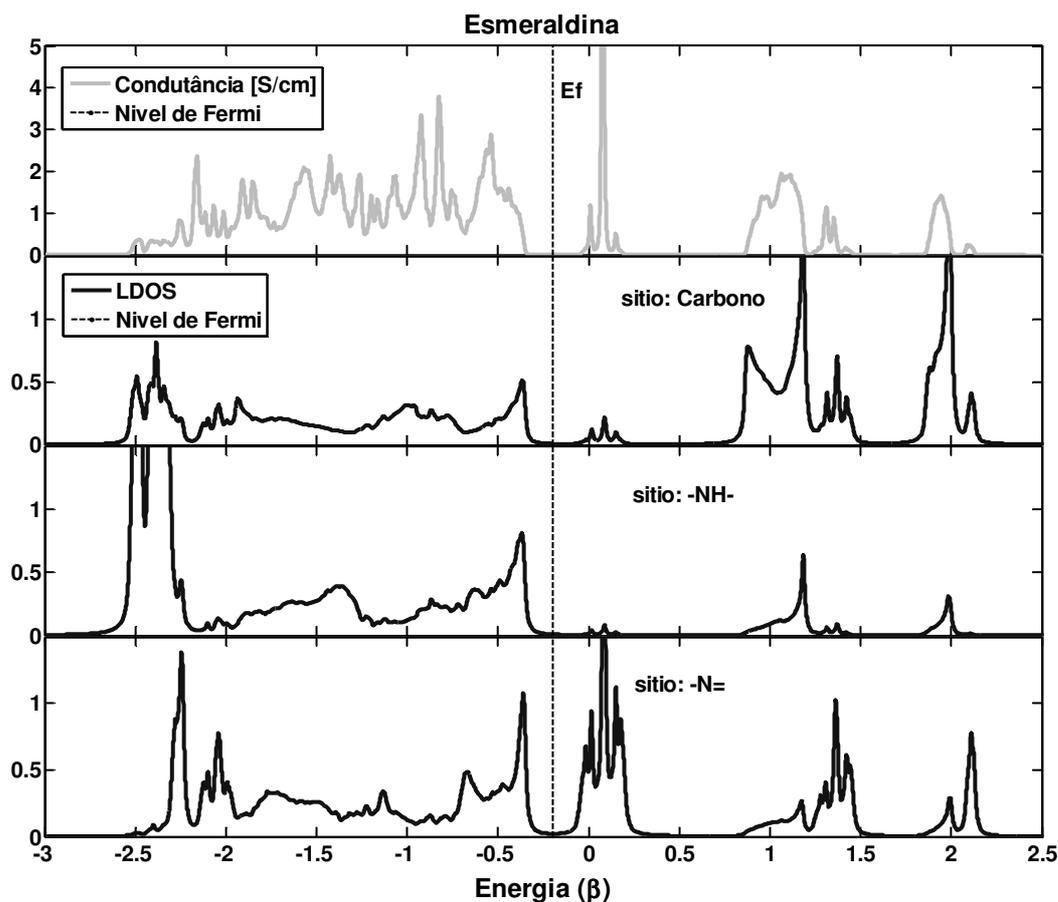


Figura 24. Curva LDOS e Condutância obtida com o método das funções de Green com  $\eta = 10^{-2}$ , para os sítios Carbono,  $-NH-$  e  $-N=$  na conformação da Esmeraldina desordenada (50% de A e B) indicando a posição da energia de Fermi.

Este fato do sistema ser um semicondutor pode ser melhor apreciado na figura 25, onde é possível notar que a localização do último nível ocupado  $\varepsilon$  de mais alta energia se encontra numa região de estados localizados de condutância zero. Assim a esmeraldina pode então ser caracterizada como um semicondutor dopado com impurezas profundas.

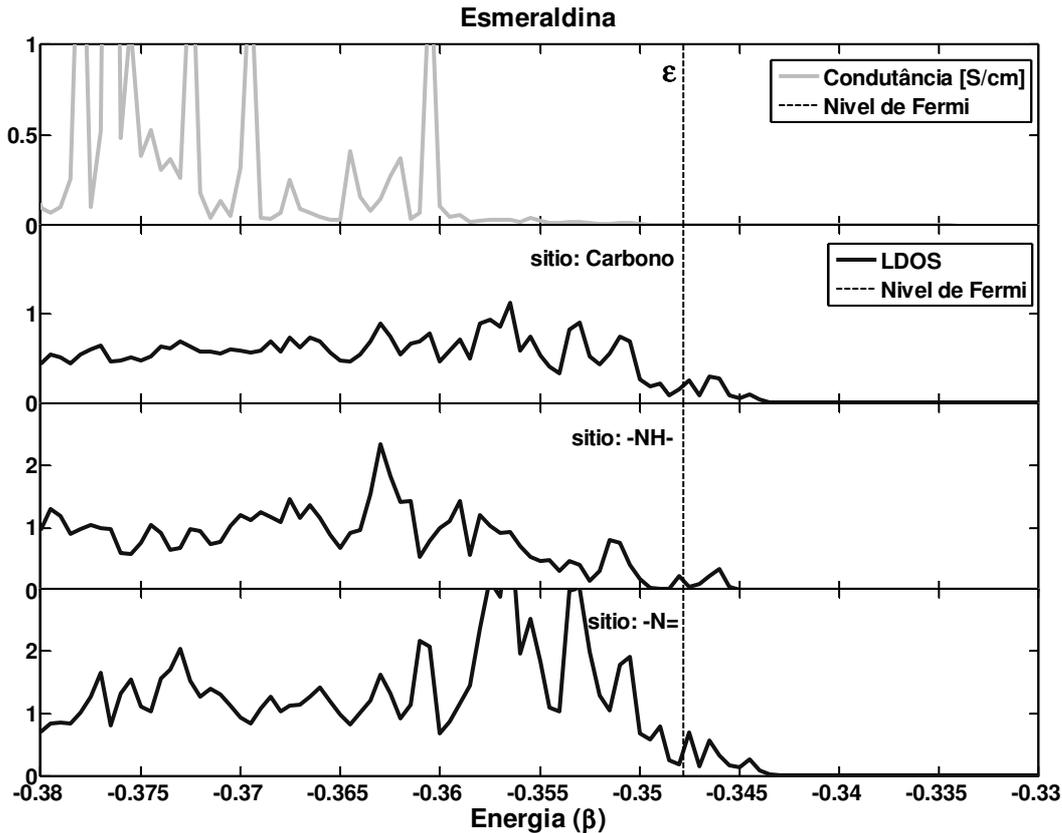


Figura 25. Curvas mais detalhadas mostrando a posição do último nível ocupado  $\epsilon$  dentro da LDOS e Condutância obtida com o método das funções de Green com  $\eta = 10^{-4}$ , para os sítios Carbono,  $-NH-$  e  $-N=$  na conformação da Esmeraldina desordenada em igual proporção (50% de A e B).

#### 7.4.

#### Esmeraldina protonada considerando formação de Bipolaron – Configuração A e C

Consideramos agora o processo de tratamento ácido da esmeraldina a partir da protonação randômica dos nitrogênios imina aos pares, dando formação de uma rede bipolarônica estruturalmente desordenada {...ACAC...ACCA...}. Conforme se observa na figura 26 a protonação leva a um deslocamento da energia de Fermi  $E_f$  para dentro da região de estados estendidos do topo da banda de valência devido as impurezas introduzidas no sistema ocasionados pelo bipolaron. Dito deslocamento está presente nos três sítios estudados. Em consequência deste efeito estrutural há um aumento da condutividade elétrica (mediada por buracos).

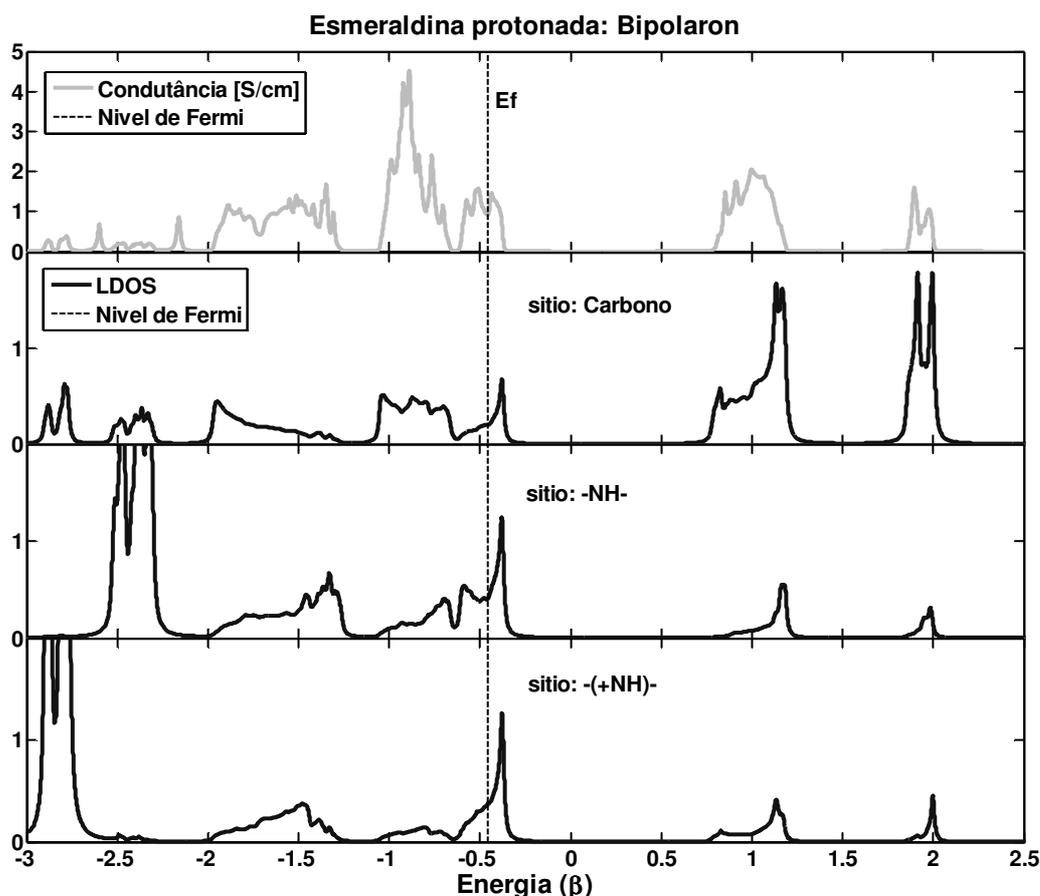


Figura 26. Curva LDOS e Condutância obtida com o método das funções de Green com  $\eta = 10^{-2}$ , para os sítios Carbono,  $-NH-$  e  $-\oplus NH =$  na conformação da Esmeraldina protonada desordenada (rede bipolarônica com 50% de A e C.) indicando a posição da energia de Fermi.

Como os efeitos da desordem foram incluídos no tratamento, é possível afirmar que o sistema apresenta um comportamento metálico já que o nível de Fermi  $E_f$  está localizado em uma região de estados espacialmente estendidos dentro da banda de valência. Como é melhor apreciado na figura 27, a condutância é finita para esta configuração e, considerando nossos cálculos, o valor da condutância é de aproximadamente  $\sigma \approx 2.535 \text{ Scm}^{-1}$ , a qual está dentro do intervalo de resultados encontrados nos trabalhos experimentais já relatados [62,67,68, 69], verificando assim a transição isolante-metal para este material por efeito da protonação.

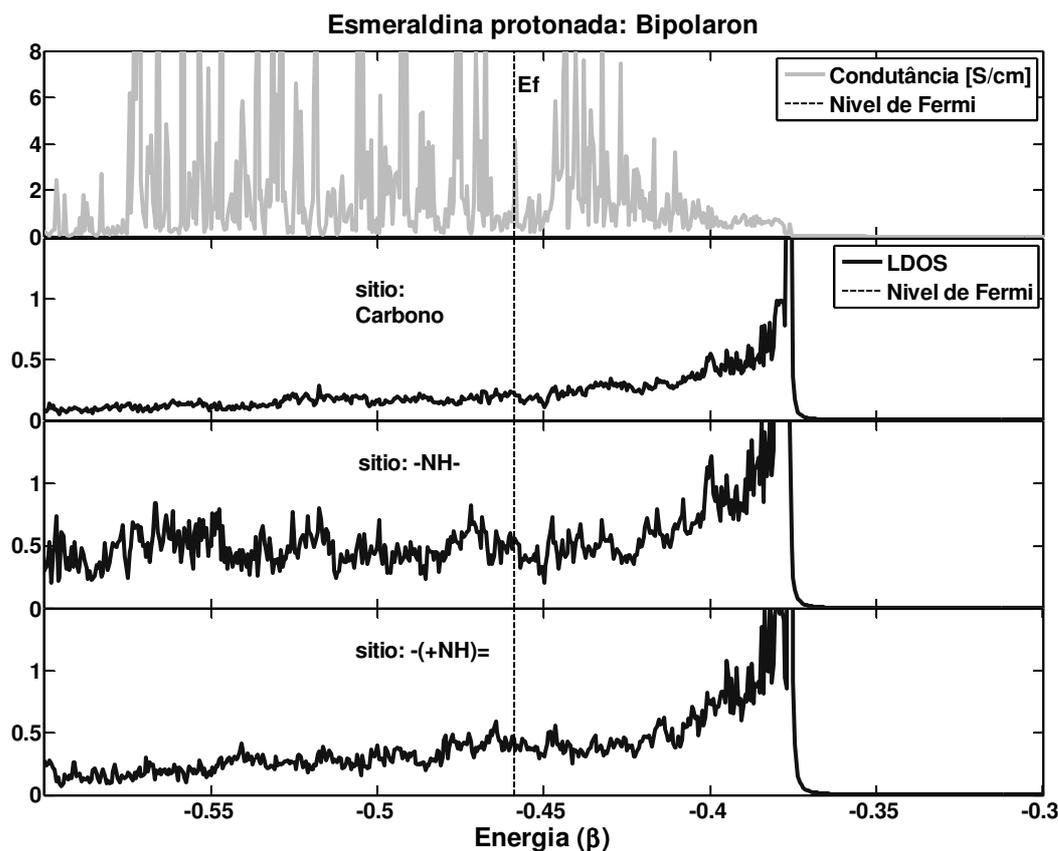


Figura 27. Curvas mais detalhadas mostrando a posição do nível de Fermi dentro da LDOS e Condutância obtida com o método das funções de Green com  $\eta = 10^{-4}$ , para os sítios Carbono,  $-NH-$  e  $-(\oplus NH)=$ , na conformação da Esmeraldina desordenada em igual proporção (50% de A e C) com defeito estrutural tipo bipolaron.

### 7.5.

#### Esmeraldina protonada considerando formação de Polaron – Configuração A e D

Consideramos o cálculo da densidade de estados e condutância para a formação da polianilina aleatória com grupos  $-(\oplus NH)=$  isolados ao longo da cadeia criando assim uma rede polarônica {...DAADD...DAADA...}. Como podemos observar na figura 28, o efeito da introdução da configuração D na cadeia da leucoesmeraldina (formado por A) é o surgimento de estados nos níveis de mais baixa energia da banda  $\pi$  de valência, estados entre o *gap* e estados no topo da banda  $\pi$  de condução e com o nível de Fermi localizado, em pouca proporção, dentro da banda de valência.

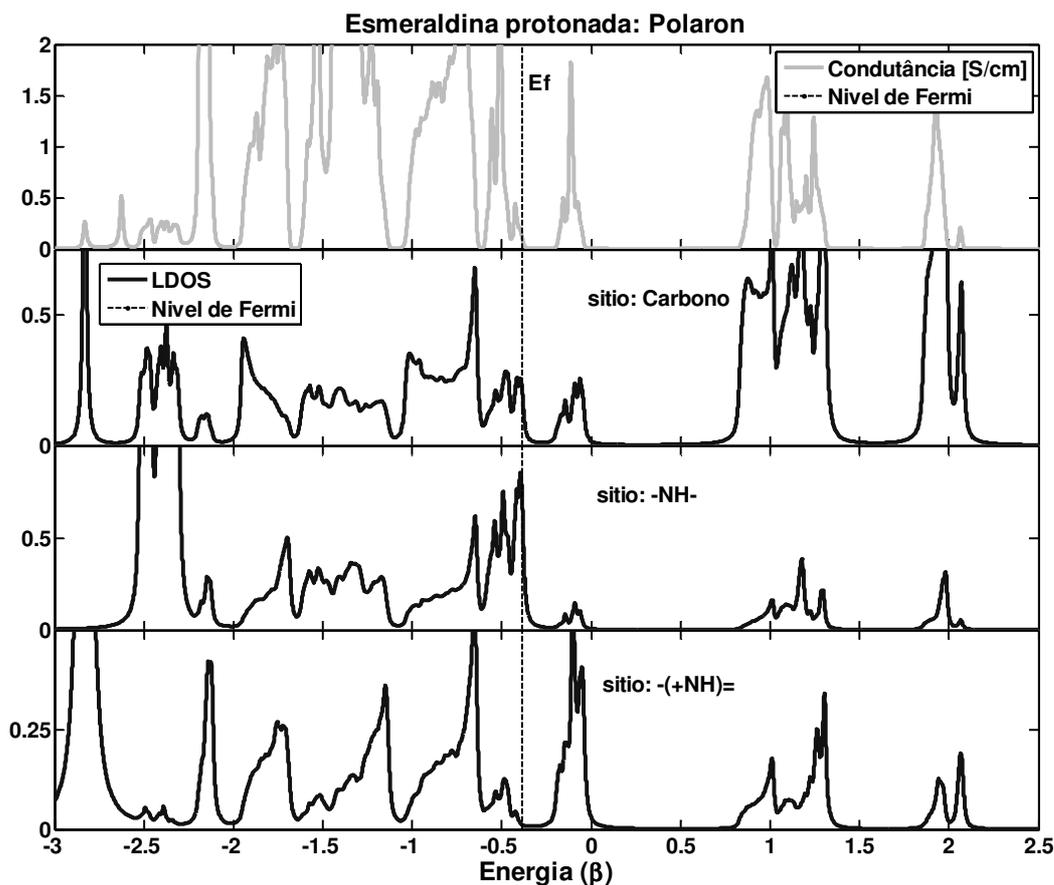


Figura 28. Curva LDOS e Condutância obtida com o método das funções de Green com  $\eta=10^{-2}$ , para os sítios Carbono,  $-NH-$  e  $-(+NH)=$  na conformação da Esmeraldina protonada desordenada (rede polaron com 50% de A e D) indicando a posição da energia de Fermi.

Os resultados mais detalhados dos cálculos de condutância e LDOS mostrando que a posição do nível de Fermi  $E_f$  aparece entrando muito pouco dentro da banda de valência, apresentados na figura 29. Para este caso da conformação da rede polarônica se obteve um valor de condutância de aproximadamente  $\sigma \approx 0.7156 \times 10^{-3} \text{ Scm}^{-1}$  comportando-se quase como um semicondutor.

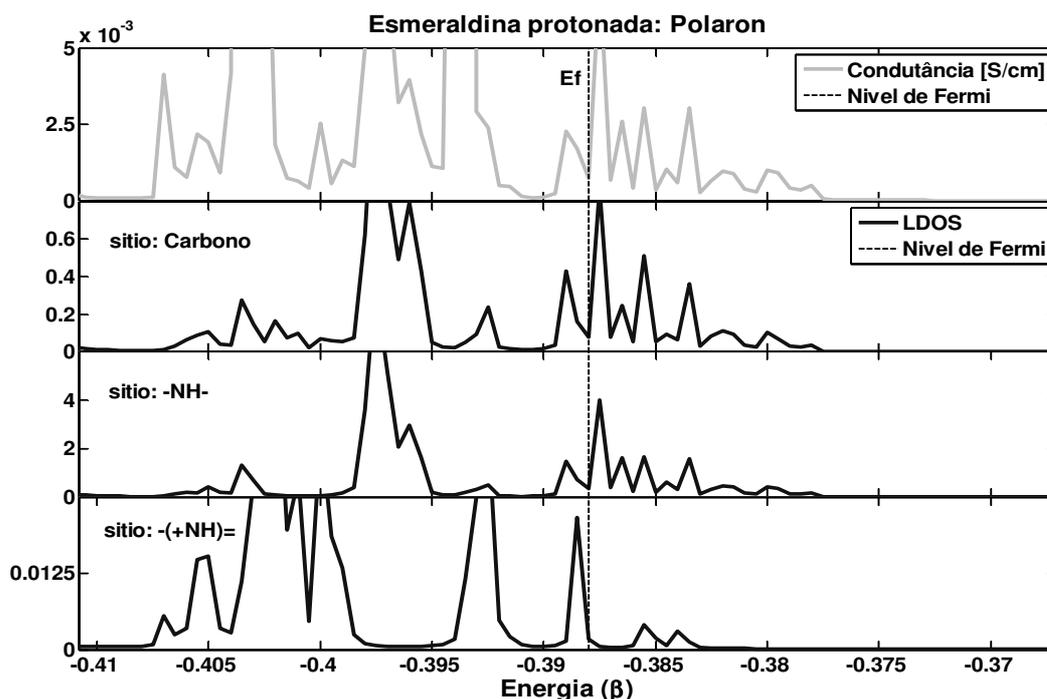


Figura 29. Curvas mais detalhadas mostrando a posição do nível de Fermi dentro da LDOS e Condutância obtida com o método das funções de Green com  $\eta = 10^{-4}$ , para os sítios Carbono,  $-NH-$  e  $-(\oplus NH)=$  na conformação da Esmeraldina desordenada em igual proporção (50% de A e D) com defeito estrutural do tipo polaron.

## 7.6. Formação da PAN – Configuração A, C e D (Bipolaron e Polaron)

Neste caso a conformação desordenada da cadeia PAN vem dada com as configurações A, C e D, {...CAADC...CDDAA...}, onde vão se formar redes de tipo polaron e bipolaron. As curvas de condutividade e LDOS são mostradas na figura 30, onde se aprecia também que o nível de Fermi é encontrada dentro dos estados estendidos da banda de valência onde a condutância é finita, comportando-se o polímero como um metal. É possível observar uma banda de estados essencialmente localizados dentro do *gap* e bandas no fundo da banda de valência provenientes da rede polarônica.

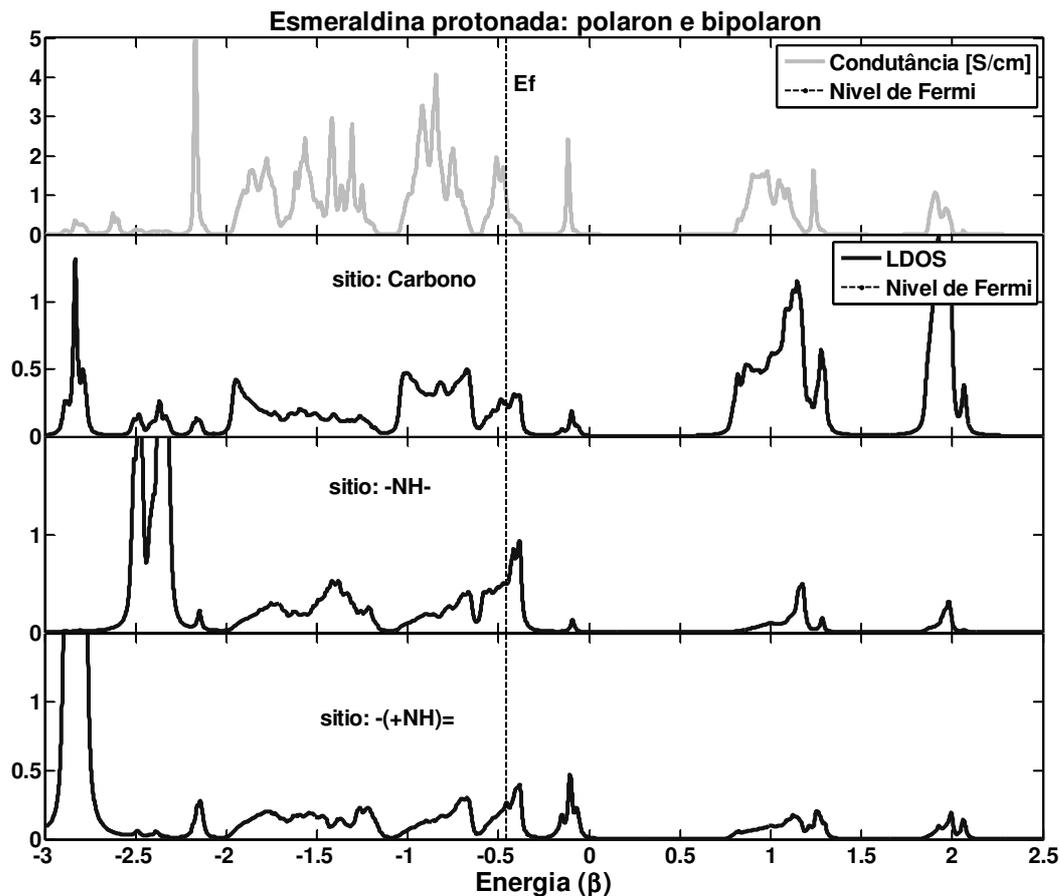


Figura 30. Curva LDOS e Condutância obtida com o método das funções de Green com  $\eta = 10^{-2}$ , para os sítios Carbono,  $-NH-$  e  $-(+NH)=$  na conformação da PAN desordenada ACD (rede bipolaron e polaron com 33% de A, C e D) indicando a posição da energia de Fermi.

A posição do nível de Fermi  $E_f$  ( $\approx -0.46\beta$ ) é encontrada dentro da banda de valência como é mostrada na figura 31, apresentando um deslocamento maior que a  $E_f$  ( $\approx -0.388\beta$ ) da rede polarônica (vide figura 29) e quase semelhante a  $E_f$  ( $\approx -0.458\beta$ ) da rede bipolarônica (vide figura 27). Mesmo assim a condutância encontrada para esta configuração é de aproximadamente  $\sigma \approx 1.175 \text{ Scm}^{-1}$  que é menor do valor encontrado para a rede bipolaron. Desta forma este material tem carácter metálico.

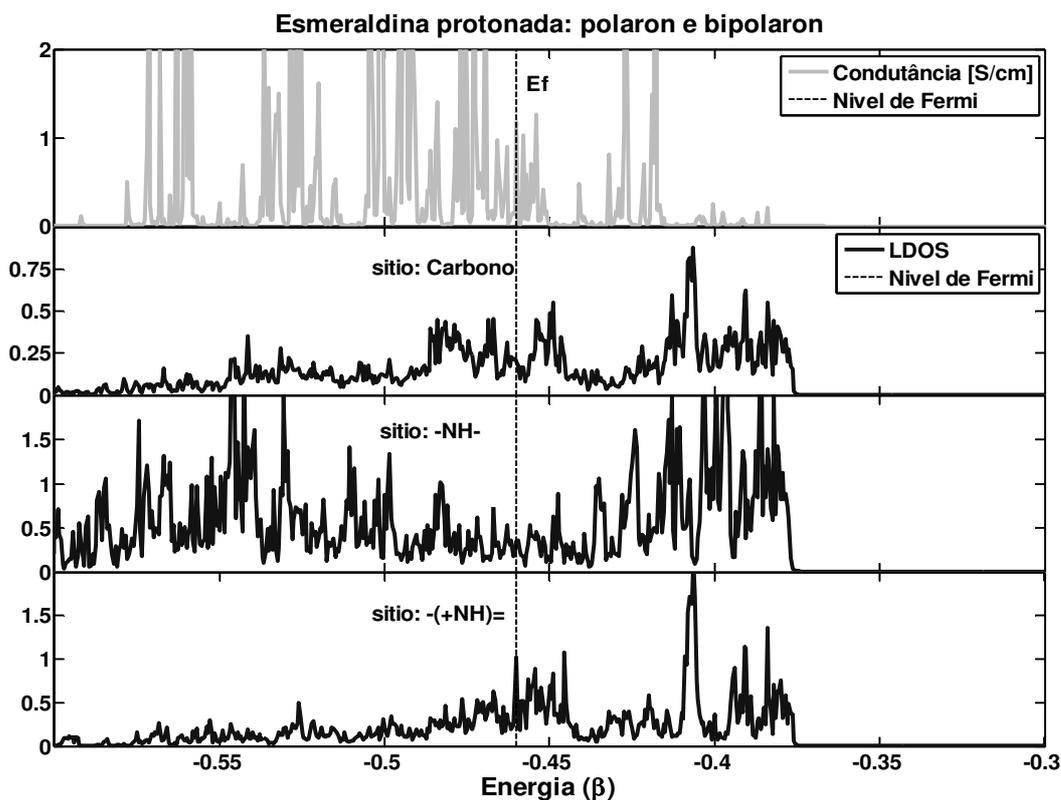


Figura 31. Curvas mais detalhadas mostrando a posição do nível de Fermi dentro da LDOS e Condutância obtida com o método das funções de Green com  $\eta = 10^{-4}$  para os sítios Carbono,  $-NH-$  e  $-(\oplus NH)=$  na conformação da PAN desordenada ACD em igual proporção (33% de A, C e D) com defeito estrutural do tipo polaron e bipolaron.

### 7.7. Formação da PAN – Configuração A, B e C

Considera-se a conformação da PAN com a configuração do tipo {...BAABAC...AAABCC...} totalmente desordenada. Conforme é mostrado na figura 32 para o cálculo da condutância e a densidade de estados, a introdução de C que apresenta dois pares de iminas protonadas faz com que o nível de Fermi seja deslocado dentro da banda de valência onde a condutância é finita. A presença de estados localizados na região do *gap* é observada nos quatro sítios estudados, sendo mais notável no sítio do carbono imina  $-N=$ . Estes estados são provenientes da Pernigranilina (vide figura 22) e também da formação da Esmeraldina (vide figura 24).

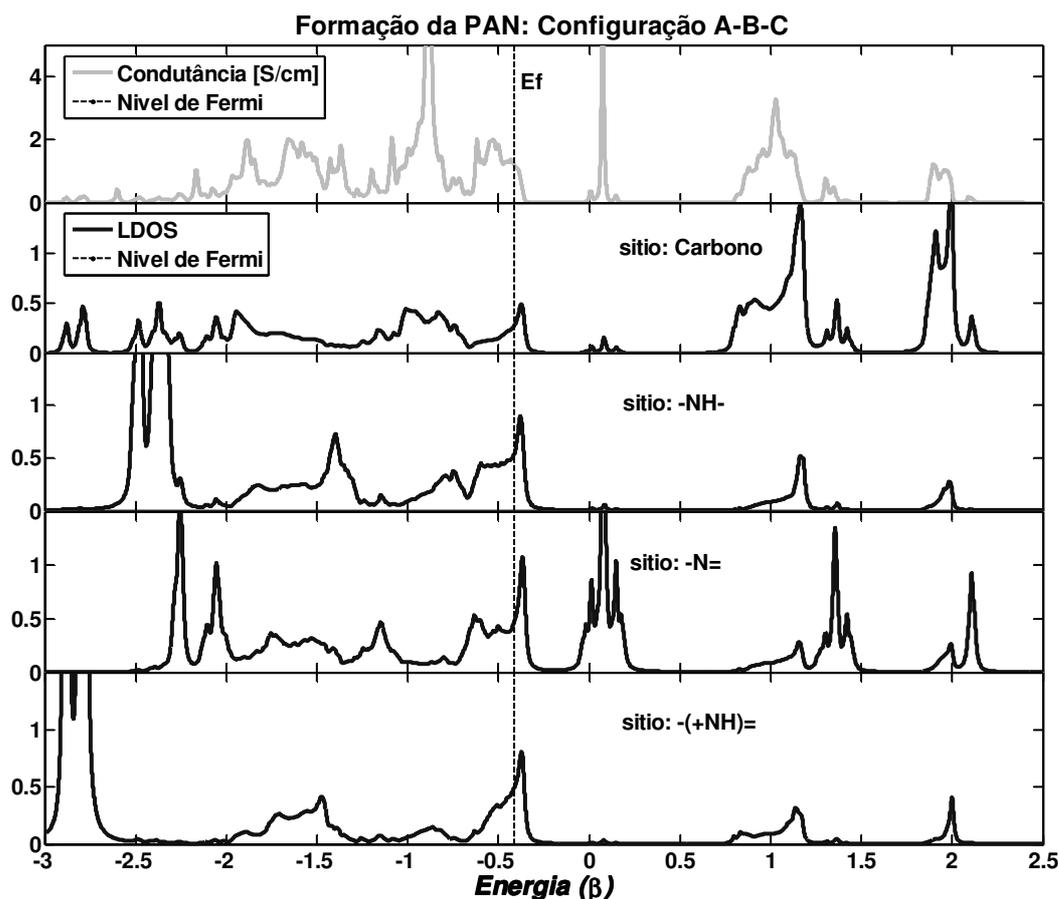


Figura 32. Curva LDOS e Condutância obtida com o método das funções de Green com  $\eta = 10^{-2}$ , para os sítios Carbono,  $-NH-$ ,  $-N=e$  e  $\oplus NH =$  na conformação PAN desordenada ABC (rede esmeraldina + bipolaron com 33% de A, B e C) indicando a posição da energia de Fermi.

Desta forma a cadeia de PAN formada de unidades A e B que foi o caso já mostrado para a esmeraldina não apresentavam comportamento metálico, mas que na presença de unidades oxidadas protonadas (configuração C) mostra que o nível de Fermi passa para uma região de estados estendidos onde a condutância é diferente de zero. Isto é mais bem evidenciado na Figura 33. Assim, o valor da condutância obtida é de aproximadamente  $\approx \sigma = 1.12 \text{ Scm}^{-1}$ , a qual se encontra dentro do intervalo de valores encontrados em trabalhos experimentais já relatados [62,67,68, 69] que caracterizam o carácter metálico da PAN.

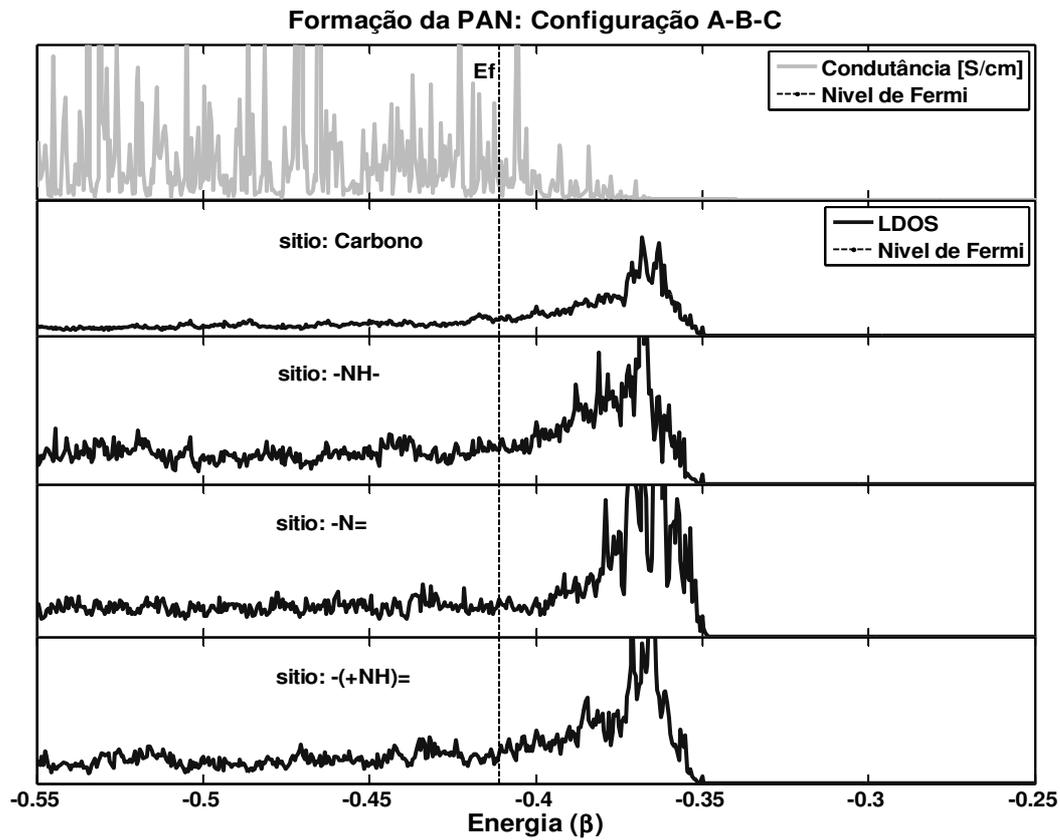


Figura 33. Curvas mais detalhadas mostrando a posição do nível de Fermi dentro da LDOS e Condutância obtida com o método das funções de Green com  $\eta = 10^{-4}$ , para os sítios Carbono,  $-NH-$ ,  $-N=$  e  $-(\oplus NH)=$  na conformação da PAN desordenada ABC em igual proporção (33% de A, B e C) com defeito estrutural do tipo bipolaron.