UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**Síntese, Dopagem, Propriedades
Elétricas e Caracterização do Poli-
(para-fenileno) (PPP).**

BRAZ BELLO JUNIOR

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física
e Química de São Carlos, USP, para obtenção
do Título de Mestre em Ciências - Física Apli-
cada*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. Milton Soares de Campos*

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

SÃO CARLOS

1991

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE BRAZ BELLO JUNIOR APRESENTADA AO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 25.09.91

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Milton Soares de Campos

Prof. Dr. Edson Rodrigues

Prof. Dr. Sergio Aergulhão

*Época triste a nossa em que é mais
difícil quebrar um preconceito do que um átomo.*

Albert Einstein

*Aos meus pais, Nino e Mercedes,
pelo apoio em momentos importantes
sem o qual este trabalho não existiria.*

Agradecimentos

Gostaria de prestar um agradecimento especial para o Professor Dr. Milton Soares de Campos, pelo qual seu apoio tornou possível a concretização deste trabalho.

Também gostaria de agradecer de forma especial os Professores Dr. José Roberto Dru-gowich de Felício e Dr. Oscar Hipólito, pelo apoio em momentos cruciais que mantiveram o estímulo para que o trabalho tivesse continuidade.

À seguir, agradeço à todas as pessoas que colaboraram com este trabalho.

.Ana Maria Galvão e Dr. José Atílio Vanin pela ajuda na síntese química do Poli-(para-fenileno).

.Fernando Nascimento e Dr. Aprígio Nascimento pela ajuda na dopagem com FeCl_3 .

.Dr. Johnny Rizieri Olivieri pela ajuda tanto na obtenção como interpretação dos dados de Espalhamento de Raios-X à Baixo Ângulo.

.Dra. Ana Maria de Guzzi Plepis pela ajuda na obtenção de espectros de Infravermelho.

.Isabel pela ajuda na obtenção de espectros por Ressonância Paramagnética Eletrônica RPE.

.Augusto pela obtenção dos difratogramas de Raios-X.

.Aos técnicos Níbio José Mangerona, José Roberto Bertho, Ademir e a secretária Yvone Biason Lopes, pelo trabalho no Grupo de Eletretos.

.À todas as bibliotecárias pela ajuda na consulta e obtenção de referências.

.À Vladeres pela ajuda na manutenção dos trabalhos burocráticos na seção de Pós Graduação.

.Ao amigo Dr. Tito Bonagamba pela importante cooperação e trabalho com Espectroscopia de Alta Resolução por Ressonância Magnética Nuclear.

.À Cláudio de Vincenzi e Valdir pelo atenção nos problemas relacionados com o computador VAX 6420.

.Ao mestre Ednilton de Moraes Cavalcanti pela colaboração nas medidas da condutividade deste material.

.Ao Marcelo pela atenção na obtenção das micrografias de varredura com microscópio eletrônico.

.Ao Samuel Alvarez pelos desenhos deste trabalho.

Agradeço à minha irmã Angela Silvania Bello Cera e a minha tia Jenil Zanchetta, por acreditarem no meu trabalho.

Saudações à todos meus amigos do IFQSC, professores, pós graduandos e funcionários e também para os amigos da Física que estão em outros locais.

Agradeço ao CNPQ, CAPES e FAPESP por possibilitarem que este trabalho se concretizasse.

Conteúdo

Resumo	vi
Abstract	vii
INTRODUÇÃO	1
1 POLÍMEROS CONDUTORES DE ELETRICIDADE	3
1.1 INTRODUÇÃO	3
1.2 MODELO DE SOLITONS PARA O PA	7
1.2.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DO PA	7
1.2.2 SOLITONS	11
1.2.3 POLARONS E BIPOLARONS	12
2 SÍNTESE E DOPAGEM DO PPP	16
2.1 INTRODUÇÃO	16
2.2 POLIMERIZAÇÃO	17
2.2.1 SÍNTESE DE KOVACIC	19
2.3 DOPAGEM	21
2.3.1 DOPAGEM COM CLORETO DE FERRO	21
2.4 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	22
3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS	23
3.1 MODELO DE MOTT	23
3.1.1 SALTOS DE INTERVALOS VARIADOS	23
3.2 APARATO EXPERIMENTAL	26
3.3 RESULTADOS	27

3.4	DISCUSSÃO	29
3.5	CONCLUSÕES	48
4	CARACTERIZAÇÃO APARATO EXPERIMENTAL	50
4.1	INFRATERMELHO	50
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	50
4.3	ESPALHAMENTO À BAIXO ÂNGULO	50
4.4	PARAMAGNETISMO ELETRÔNICO	51
5	CARACTERIZAÇÃO RESULTADOS EXPERIMENTAIS	52
5.1	INFRATERMELHO	52
5.1.1	PPP NÃO DOPADO	52
5.1.2	PPP DOPADO COM FeCl_3	52
5.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	54
5.2.1	PPP NÃO DOPADO	54
5.2.2	PPP DOPADO COM FeCl_3	61
5.3	ESPALHAMENTO À BAIXO ÂNGULO	61
5.4	PARAMAGNETISMO ELETRÔNICO	64
5.4.1	PPP NÃO DOPADO	64
5.4.2	PPP DOPADO COM FeCl_3	65
6	CARACTERIZAÇÃO : DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	67
6.1	INFRATERMELHO	67
6.1.1	PPP NÃO DOPADA	67
6.1.2	PPP DOPADO COM FeCl_3	71
6.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	76
6.2.1	PPP NÃO DOPADO	76
6.2.2	PPP DOPADO COM FeCl_3	79
6.3	ESPALHAMENTO À BAIXO ÂNGULO	80
6.4	PARAMAGNETISMO ELETRÔNICO	83
6.4.1	PPP NÃO DOPADO	83
6.4.2	PPP DOPADO COM FeCl_3	90

7 FRACTAIS EM POLÍMEROS	96
7.1 IRREGULARIDADES DE SUPERFÍCIE	96
7.2 CONCEITO DE DIMENSÃO FRACTAL	96
7.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	101
7.4 DISCUSSÃO	102
8 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	104
8.1 INTRODUÇÃO	104
8.2 ESPECTROSCOPIA POR RMN	104
8.2.1 PARÂMETROS DE RMN	108
8.2.2 DESVIO QUÍMICO	110
8.3 ESPECTROSCOPIA DE ALTA RESOLUÇÃO	114
8.3.1 INTERAÇÕES ANISOTRÓPICAS	115
8.3.2 SOLUÇÃO DOS PROBLEMAS	117
8.4 APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO	123
8.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS	123
8.6 DISCUSSÃO E CONCLUSÃO	126
CONCLUSÕES	130

Resumo

O Poli-(para-fenileno) (PPP) foi obtido na forma de pó, utilizando-se um processo de preparação química onde o benzeno foi polimerizado na presença de cloreto de Alumínio e cloreto de cobre. Amostras sólidas na forma de discos, com diâmetro da ordem de 1.25 cm e espessuras variáveis entre 0.4 e 1 mm foram obtidas pela compactação do pó à uma pressão de $2.28 \times 10^5 \text{ N/m}^2$. Para medidas elétricas foram depositados, por evaporação no vácuo, contatos de alumínio nas duas faces das amostras.

O PPP na forma de pó, foi dopado com diferentes concentrações de cloreto de ferro dissolvido em nitrometano.

Para a caracterização das amostras dopadas e não dopadas foram utilizadas técnicas de medida da condutividade elétrica em função do campo elétrico e da temperatura, medidas do espectro de infravermelho, difração de raios-X, espalhamento de raios-X à baixo ângulo e ressonância paramagnética eletrônica.

A análise da condutividade em função da temperatura, mostrou que o processo de condução pode ser explicado por um modelo de hopping desenvolvido para semicondutores amorfos.

Por difração de raios-X foi possível calcular os parâmetros de cada cela unitária. Por espalhamento de raios-X à baixo ângulo foi possível caracterizar as superfícies como fractais por medidas da intensidade do feixe espalhado em função do vetor de espalhamento.

Por ressonância magnética nuclear de alta resolução, foi possível observar não apenas como o ferro entra na cadeia do polímero, como também verificar uma possível aplicação do modelo de solitons ao PPP.

Abstract

Poly-(p-phenylene) (PPP) was obtained in powder form, using a chemical processes where benzene was polimerized by treatment with aluminum chloride-cupric chloride. The solid samples in disc form, with diameter of 1.25 cm and thickness between 0.4 and 1 mm, has been obtained by powder compactation with pression of 2.28 N/m^2 . For electrical measurements, vacuum deposition of aluminum eletrodes in the two sides of the samples were used.

PPP in powder form was doped with different concentrations of the iron chloride dissolved in dry nitronethane.

Measurements of the electrical condutivity as a function of the electric field and temperature, infrared absorption, x-ray diffraction, small angle x-ray diffraction and electron paramagnetic resonance were made.

Analysis of the electrical condutivity as a function of temperature showed that the conduction processes could be explained by a hopping model developed for amorphous semiconductors.

Using x-ray diffraction was possible to calculate the unit cell parameters. For the small angle x-ray scattering was possible to characterize the surface of the polymer as a fractal using the intensities of the scattered beam as a function of the sacatering vector.

With high resolution nuclear magnetic resonance technique has been possible to observe not only how the iron atoms enter in the polymer chain but also to show one application of the soliton model for PPP.

INTRODUÇÃO

Este trabalho teve como objetivo principal o estudo de algumas propriedades de polímeros orgânicos conjugados que são isolantes, porém quando dopados com agentes doadores ou receptores de elétrons, tornam-se condutores.

Para compreendermos as características de um desses polímeros, estudamos o Poli-(para-fenileno) (PPP) que, como o próprio nome diz, consiste de sequências de anéis aromáticos para ligados.

No capítulo 1 faremos uma breve discussão sobre a aparência destes polímeros condutores de eletricidade, assim com o modelo proposto para explicar o mecanismo de transporte de elétrons nestes materiais, modelo este que terá grande importância nas análises dos resultados obtidos.

No capítulo 2 será apresentado o método de polimerização do Poli-(para-fenileno) baseado na síntese química, assim como a dopagem com FeCl_3 .

No capítulo 3 estudaremos as propriedades elétricas do Poli-(para-fenileno) (PPP) puro e dopado com o FeCl_3 , analisando o comportamento da condutividade em função da concentração de dopante e da temperatura, o que permitiu testar o comportamento da sua condutividade, por analogia com o modelo desenvolvido por Mott para semicondutores amorfos.

No capítulo 4 são descritos os aparatos experimentais utilizados para a caracterização do PPP puro e dopado com FeCl_3 através da Espectroscopia do Infravermelho, Difração de Raios-X, Espalhamento de Raios-X à Baixo Ângulo e Ressonância Paramagnética Eletrônica.

No capítulo 5 são apresentados os resultados obtidos experimentalmente através da Espectroscopia do Infravermelho, Difração de Raios-X, Espalhamento de Raios-X à Baixo Ângulo e Ressonância Paramagnética Eletrônica.

No capítulo 6 é feita uma análise dos resultados obtidos com a Espectroscopia no Infravermelho, Difração de Raios-X, Espalhamento de Raios-X à Baixo Ângulo e Espectroscopia por Ressonância Paramagnética Eletrônica. Eles serão apresentados na sequência acima exposta.

No capítulo 7 fizemos um estudo sobre irregularidades na superfície do PPP, utilizando os dados obtidos através do Espalhamento de Raios-X à Baixo Ângulo, Difração de Raios-X e a Microscopia Eletrônica de varredura.

No capítulo 8 são discutidos os aspectos envolvidos na investigação da estrutura do Poli-(para-fenileno) (PPP) puro e dopado, através do uso da Espectroscopia de Alta Resolução por ^{13}C Ressonância Magnética Nuclear para substâncias sólidas.

Finalmente, no capítulo 9 são apresentadas as conclusões obtidas através da análise dos resultados das diferentes técnicas de caracterização com o PPP.

Capítulo 1

POLÍMEROS CONDUTORES DE ELETRICIDADE

1.1 INTRODUÇÃO

Polímeros são materiais cuja estrutura consiste de grandes cadeias moleculares formadas de unidades estruturais chamadas monômeros. Como existem muitos tipos de monômeros, estes materiais possuem uma grande diversidade de propriedades físico-químicas e mecânicas, que torna possível a sua aplicação em um grande número de sistemas substituindo compostos convencionais de difícil obtenção (Silício, Germânio, etc.).

Os polímeros orgânicos conjugados formam uma nova classe de materiais orgânicos, que conduzem eletricidade quando dopados com agentes químicos doadores ou aceptores de elétrons, combinando as várias propriedades dos polímeros com as propriedades eletrônicas dos materiais convencionais (Si, Ge, etc...).

Após as observações fundamentais de Shirakawa et al [1] e Chiang et al [2], na qual a dopagem do Poliacetileno (PA) dopado com AsF_5 resultou em um aumento da condutividade elétrica em até 13 ordens de grandeza, foram sintetizados um grande número de polímeros orgânicos conjugados que apresentam comportamento semelhante em relação às suas propriedades elétricas. Entre estas importantes descobertas está o Poli-(para-fenileno) (PPP), sintetizado em 1979 pelo grupo da Universidade da Pensilvânia [3], EUA.

Na Tabela 1.1 são mostrados alguns exemplos destes polímeros dopados com doadores ou aceptores de elétrons, cobrindo uma extensa faixa de condução. Resultados compar-

Figura 1.1: Escala de condutividade comparando o PA e PPP dopado (AsF_5) com os materiais convencionais [2,5].

ativos da condutividade do PA e do PPP são mostrados na Figura 1.1.

POLÍMERO	ÍON DOPANTE		CONDUTIVIDADE ($\Omega\text{ cm}$) ⁻¹	REFERÊNCIA
	ESPÉCIE	CONCENTRAÇÃO		
POLIACETILENO	I ₃ ⁻	0.10	550	4
	AsF ₆ ⁻	0.10	1100	4
	BF ₄ ^{-b}	0.09	100	4
POLIPARAFENILENO	AsF ₆ ⁻	0.40	500	5
	BF ₄ ^{-b}	0.20	70	6
	K ^{+c}	0.60	20	5
SULFETO DE POLIPARAFENILENO	AsF ₆ ⁻	0.70	5°	7
POLIPIRROL	I ₃ ⁻		600	8
	BF ₄ ^{-f}	0.30	100	8
	AsF ₆ ⁻	0.30	100	8
POLITIOFENO	AsF ₆ ⁻	0.24	10	9
	BF ₄ ^{-f}	0.42	100	10

Tabela 1.1: Polímeros orgânicos conjugados dopados com diferentes compostos químicos e suas respectivas condutividades.

Na Figura 1.2 podemos observar a variação da condutividade do PA em função da concentração dos vários dopantes utilizados. Como os outros polímeros condutores, o trans PA é semicondutor quando não dopado. Estes polímeros possuem em comum nas suas cadeias ligações C-C simples e duplas alternadas, como pode ser visto na Figura 1.3 para o caso específico do Poliacetileno (PA).

Estes novos materiais são atualmente chamados de "metais sintéticos". Muito embora até o momento não sejam facilmente obtidos como os polímeros convencionais, existem muitas áreas promissoras para a sua aplicação tecnológica [11] como na eletrônica molecular [12].

Os processos de condução nestes materiais envolvem os eletrons π , que superpõem-se ao longo da cadeia formando uma banda de condução π . As superposições entre orbitais são geralmente grandes, com integrais de transferência da ordem de 3 eV para o PA. Estes polímeros orgânicos conjugados são semicondutores intrínsecos ou isolantes que ao serem

Figura 1.2: Alteração na condutividade do PA quando dopado.

dopados quimicamente tornam-se condutores, com a integral de transferência (probabilidade de transferência de eletrons dentro de um sistema de potenciais periódicos ou não) reduzindo-se para 0.1 eV [13] no caso do PA.

Do ponto de vista teórico, os estudos iniciais eram realizados através de comparação entre estes e os semicondutores inorgânicos tradicionais.No entanto, o sucesso deste trabalho foi parcial pois não foi obtida uma estrutura unificada, que ajudasse à interpretar a grande quantidade de resultados experimentais que vinham sendo obtidos (não só as propriedades elétricas como também as óticas e magnéticas).

O desenvolvimento do modelo de solitons, inicialmente voltado para o trans PA, produziu uma estrutura unificada capaz não sómente de explicar os resultados obtidos como também proporcionar novas linhas de atuação.

1.2 MODELO DE SOLITONS PARA O PA

1.2.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DO PA

Existem três isômeros para o PA, cujas estruturas são mostradas na Figura 1.3. O mais estável termodinamicamente é o trans-transoid (abreviado como trans), que é também o mais estudado em relação as propriedades elétricas, assim como é o protótipo para estudos teóricos.

Figura 1.3: (a) Isômeros do PA e (b) estruturas não dimerizada e fases A e B da estrutura dimerizada do trans PA.

A fim de proporcionar um melhor entendimento sobre a natureza das várias ligações químicas no PA, vamos examinar os tipos de orbitais que aparecem na sua estrutura molecular. Três dos quatro elétrons de valência de cada átomo de carbono possuem orbitais híbridos sp^2 , que formam as ligações σ com os átomos de hidrogênio e os carbonos vizinhos. A função de onda do elétron p remanescente, está envolvida com a ligação π

entre dois átomos de carbono adjacentes. Poderia-se supor que o trans PA possui uma estrutura ressonante que tivesse ligações C-C de igual comprimento. Dados experimentais excluem essa hipótese [14] e indicam a alternância de ligações curtas (1.36 Å) com longas (1.43 Å). Além disso, considerações teóricas sugerem que a formação de estrutura com ligações duplas alternadas ("estrutura dimerizada"), oposta à uma estrutura uniforme, é energeticamente favorecida.

O argumento apresentado por Peierls para isto é o seguinte [15] : a estrutura não dimerizada corresponde à um material do tipo metálico, desde que não haverá gap entre os níveis π e π^* , correspondendo respectivamente às bandas de valência e condução. A introdução de um potencial periódico, associado à pequenas alterações na posição dos átomos em relação à estrutura não dimerizada, abre um gap em torno do nível de Fermi, abaixando a energia do estado fundamental. Assim, existe uma redução da energia eletrônica da cadeia, que é maior quando a distorção tem um vetor de onda q igual à duas vezes o vetor de onda de Fermi, K_F , que é definido em função da energia de Fermi E_F por

$$\frac{\hbar^2 K_F^2}{2m_e} = E_F \quad (1.1)$$

onde m_e é massa do elétron e $\hbar$ é a constante de Planck. Este fenômeno à nível de bandas de energia pode ser visto na Figura 1.4.

Em materiais unidimensionais, o ganho em energia provocado pela distorção de Peierls é sempre maior que o crescimento da energia da rede [15]. Espera-se assim que o estado fundamental seja uma estrutura dimerizada.

A natureza alternante das ligações, que abre um gap em torno do nível de Fermi, altera fortemente as propriedades elétricas do material. Por isso, a estrutura não dimerizada irá apresentar um comportamento metálico, enquanto que a estrutura dimerizada irá apresentar um caráter semicondutor. De fato, a existência de um gap $E_g = 1.4$ eV, entre a banda de condução e banda de valência, foi observado experimentalmente no PA [16].

O PA será então análogo à um semicondutor desordenado, a desordem podendo ser atribuída tanto a cristalização imperfeita, quanto a alterações estruturais causadas pela inclusão de impurezas. Podemos dizer que este modelo hipotético é também amparado pela existência de uma transição semicondutor-metal à baixos níveis de dopagem, que

Figura 1.4: (a) banda semi-ocupada do PA metálico e (b) banda ocupada provocada pela distorção de Peierls no PA.

inicialmente foi interpretado como uma transição de Anderson, típica de materiais desordenados [14]. Assim, é possível descrever-se algumas das propriedades elétricas do PA sem usarmos conceitos pouco comuns como "solitons topológicos". De qualquer maneira, um entendimento mais completo das propriedades elétricas do PA, especialmente para baixa concentração de dopantes, pode ser explicado pelo modelo de solitons. Além disso, este modelo considera também as propriedades magnéticas e óticas do material, produzindo um quadro unificado do seu comportamento eletromagnético.

Neste ponto temos a oportunidade de introduzir os conceitos fundamentais da teoria de solitons do PA e compará-la com os dados experimentais óticos e magnéticos. No capítulo 3 será discutido com mais detalhes o mecanismo de condução elétrica no PA.

A base do modelo de solitons do PA está ligado ao seu comportamento magnético [17]. O trans PA apresenta um sinal de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) intenso, demonstrando a existência de spins desemparelhados na ordem de 1 para cada 3000 átomos de Carbono. É possível identificar a origem deste sinal como sendo causado pelo sistema de eletrons π . A existência de spins desemparelhados também resulta na presença de uma componente do tipo Curie na susceptibilidade paramagnética [18], que está associada com a presença de dipolos magnéticos, que podem orientar estes spins livremente sob a ação de um campo externo. A amplitude do sinal de RPE sugere que os

spins desemparelhados no PA apresentam uma queda de mobilidade à 9 K. Na dopagem com AsF_5 , por exemplo, existe uma redução violenta no sinal de RPE e da susceptibilidade de Curie, acompanhado por um crescimento espetacular na condutividade elétrica.

Para o caso do PA não dopado, Goldberg e coautores notaram que a presença de spins livres e móveis estava associado com baixa condutividade, concluindo que o sinal de RPE tem a sua origem associada à defeitos neutros presentes na cadeia [19]. Eles formularam a hipótese de que estes defeitos são "paredes limites" que separam porções diferentes da cadeia polimérica, caracterizadas por trocas de fase na alternância das ligações (ver Figura 1.5).

Figura 1.5: "Parede limite" separando duas porções do trans PA, mostrando uma troca de fases na alternância de ligações.

Por analogia com materiais ferromagnéticos, argumentaram que as "paredes limites" do PA seriam deslocalizadas, estendendo-se por 14 constantes de rede. O desenvolvimento desta hipótese por Goldberg et al [19] produziu a teoria de solitons do PA.

Na realidade, existem várias aproximações diferentes deste tipo : a hipótese de solitons foi proposta independentemente por M.J.Rice [20] e Su, Schrieffer e Heeger [21] em março de 1979. A descrição de Rice é mais fenomenológica que a de SSH, que parte de um modelo microscópico detalhado da cadeia do trans PA. Em agosto do mesmo ano, Takayama, Lin-Liu e Maki [16] (TLM) produziram um modelo que é considerado o limite contínuo do modelo de SSH.

Estes modelos não serão discutidos aqui pois fogem do objetivo deste trabalho. Iremos fazer apenas uma breve descrição sobre o aparecimento destes defeitos nas cadeias do trans PA e do Poli-(para-fenileno) (PPP) para dar uma visão simples que será muito útil neste trabalho.

1.2.2 SOLITONS

Como discutido anteriormente, o trans PA é o mais simples destes materiais no qual o gap é provocado pela distorção de Peierls. Este defeito de alternância de ligações é conhecido como soliton, e é ilustrado como um defeito neutro na Figura 1.6.a. O defeito é consideravelmente mais deslocalizado do que aparece na figura e estende-se por 14 átomos de carbono. A energia de formação do defeito é da ordem de 0.4 eV para um gap de 1.4 eV. Ele cria um estado monoelétrônico que está no centro do gap (orbital p_z não ligado). O defeito neutro é singularmente ocupado (spin $\frac{1}{2}$), mas pode ser carregado positivamente ou negativamente dependendo do tipo de dopante utilizado, conforme pode ser visto na Figura 1.6.b. Através da energia de formação do defeito, podemos mostrar que os elétrons e buracos tendem a ocupar respectivamente as bandas de condução e valência para dopagens com doadores ou aceptores de elétrons.

Figura 1.6: (a) Estruturas dos defeitos no trans PA e (b) níveis de energia de solitons neutros e carregados.

A degenerescência das fases A e B na Figura 1.3.b indica que a "parede limite" é livre

para mover-se e este movimento é considerado como sendo o responsável pela condutividade elétrica. Um fato pouco comum associado com este tipo de defeito é a separação do spin da carga ; enquanto neutro o defeito tem spin $\frac{1}{2}$ e quando carregado não possui spin.

O soliton sómente pode ser criado em sequências conjugadas longas. Considerações topológicas mostram que estes defeitos são criados aos pares, de tal modo que as cadeias devem ter mais de 30 átomos de carbono, para podermos observar solitons móveis e separados.

1.2.3 POLARONS E BIPOLARONS

O soliton desenvolvido na seção anterior para o trans PA é um defeito topológico que separa duas regiões equivalentes da cadeia polimérica. Ele aparece porque o estado fundamental do trans PA é degenerado, como podemos ver na Figura 1.7. Entretanto, para o cis PA e outros polímeros condutores, as duas regiões que separam este defeito não correspondem à uma degenerescência do estado fundamental, como no caso do PPP ; a não degenerescência pode ser visto na Figura 1.7.

No caso do PPP, encontramos duas formas químicas correspondendo ao estado fundamental : a aromática e a quinóide, sendo a aromática a mais estável.

Na Figura 1.8.a é mostrada a cadeia do PPP, na qual os defeitos separam as regiões aromáticas (baixa energia) e quinóide (alta energia). Assim, pares de defeitos movem-se rapidamente para o final da cadeia de modo a reduzir a extensão da fase de alta energia. Pares de defeitos mostram-se estáveis quando carregados, formando polarons ou bipolarons dependendo da concentração de dopantes utilizada. A combinação de dois estados no meio do gap forma um bipolaron, formando estados "ligados" e "antiligados" separados simetricamente do centro do gap, como indica a Figura 1.8.a.

Campbell e Bishop [18] encontraram soluções exatas através do modelo de Takayama aplicado ao soliton no trans PA. Eles encontraram que os defeitos estão separados do centro do gap por $\pm\Delta/\sqrt{2}$, enquanto o gap ótico é 2Δ . Os níveis de energia para estes tipos de defeitos pode ser visto na Figura 1.8.b.

Como na formação dos solitons durante a dopagem do trans PA, os polarons e bipola-

Figura 1.7: Esquema da curva de energia potencial para o trans PA mostrando duas estruturas energeticamente equivalentes e PPP mostrando estrutura não equivalentes (aromática na esquerda e quinóide na direita).

Figura 1.8: (a) Estrutura dos defeitos no PPP, com um receptor de eletrons e (b) níveis de energia dos defeitos, com as possíveis transições óticas.

rons são formados de preferência para ocupar os estados da banda de condução durante a dopagem, como discutido por Bredas et al [22]. Para cada carga adicionada à cadeia, é formado um polaron. Se uma segunda carga for adicionada, é energeticamente favorecido a formação de um bipolaron. Esta previsão na qual os bipolarons são, como os solitons, sem spin quando carregados, explica a ausência de propriedades magnéticas do PPP altamente dopado (Peo et al [23]).

Capítulo 2

SÍNTESE E DOPAGEM DO PPP

2.1 INTRODUÇÃO

Após a descoberta de que o Poliacetileno PA tem a sua condutividade elevada em várias ordens de grandeza através da dopagem com agentes doadores ou aceitadores de elétrons [1], foi observado que o Poli-(para-fenileno) (PPP) [3] também apresentava o mesmo tipo de comportamento quando dopado com agentes doadores (redução - Li) [24], ou receptores de elétrons (oxidação - AsF_5) [5].

O PPP consiste de uma sequência de anéis aromáticos, conforme pode ser observado na Figura 2.1, e constituiu-se no primeiro exemplo de polímero condutor não acetilênico que possui propriedades elétricas semelhantes aos semicondutores ou metais.

Figura 2.1: Sequência de anéis aromáticos na cadeia molecular do PPP.

Enquanto a sua condutividade intrínseca (não dopado) é da ordem de 10^{-15} S/cm ($\text{Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$), quando dopado pode atingir valores de até 10^3 S/cm através da formação de complexos de transferência de carga. A condutividade pode ser controlada através da manipulação da concentração do dopante ou por compensação química entre agentes doadores e aceptadores de eletrons.

2.2 POLIMERIZAÇÃO

Muitos mecanismos de Polimerização foram desenvolvidos para o Poli-(para-fenileno). No caso da síntese química, os mais utilizados foram desenvolvidos por Kovacic et al [25, 26] e Yamamoto [27]. Neste trabalho usaremos o método de Kovacic, devido tanto a sua maior simplicidade como a já comprovada capacidade de sua aplicação industrial.

A preparação do PPP através do Benzeno - Cloreto de Alumínio (AlCl_3) - Cloreto de Cobre (CuCl_2) foi apresentado pela primeira vez em 1962 [25].

O mecanismo mais favorável para o início da reação, no caso da síntese de Kovacic, é a perda inicial de um eletrón π do Benzeno, formando um radical catiônico, que se propaga cationicamente na reação [28].

Foi sugerido que estruturas quinóides intermediárias são formadas [29, 30] antes da rearomatização, na forma

A oxidação incompleta das estruturas quinóides formadas durante a reação de polimerização, pode provocar o aparecimento de defeitos estruturais na cadeia do PPP, ou

seja, podemos encontrar um grande número de estruturas para-quinóides que produzem estruturas polinucleares, na forma

De qualquer maneira, o mecanismo de reação que baseia-se na propagação de radicais catiônicos é o mais aceito conforme estudos realizados por ressonância paramagnética do spin dos eletrons [31].

O mecanismo total de polimerização pode ser descrito pelo seguinte esquema :

A presença de oxigênio inibe reações de formação de radicais, como já foi observado por Mano e Alves [30] que, investigando o sistema de Cloreto de Alumínio e Cloreto de Cobre, notaram um atraso na polimerização como resultado da presença de Oxigênio na reação. Os resultados destes experimentos podem ser vistos na Tabela 2.1. Conclui-se que o mais indicado é que a reação de polimerização seja feita em regime de atmosfera inerte (Nitrogênio ou Argônio).

Aditivo	Temperatura °C	Tempo min.	% Produto
N ₂	31-32	140.1	93.3
O ₂	31-32	140.8	70.5

Tabela 2.1: Efeito do Oxigênio e do Nitrogênio na reação de Polimerização do PPP.

2.2.1 SÍNTESE DE KOVACIC

Este método consiste na polimerização do Benzeno, usando como agentes catalíticos o Cloreto de Cobre e o Cloreto de Alumínio. A reação para a conversão do Benzeno em PPP tem a seguinte forma

Num estudo realizado por Kovacic e Oziomek [26], encontrou-se que a máxima quantidade de PPP obtida como produto final da reação acontece quando a razão molar AlCl₃/CuCl₂ é 2:1. Identificou-se também que a quantidade de produto obtida é inversamente proporcional a quantidade de água presente no sistema reativo, ou seja, a sua presença inibe o desenvolvimento da reação. Este fato é estendido para o Oxigênio.

MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados foram o Benzeno (livre do Tiofeno), Cloreto de Cobre (CuCl₂) (secado à 120 °C no vácuo, durante 24 horas) e o Cloreto de Alumínio (AlCl₃) (pó anidro). É importante ressaltar que o Cloreto de Alumínio não pode ser hidratado e posteriormente seco, como foi feito com o Cloreto de Cobre.

DESCRIÇÃO DO SISTEMA

O sistema principal consiste de um balão de três bocas, com um condensador acoplado numa das bocas. Na outra extremidade do condensador foi colocado um tubo com CaCl_2 , que impede a entrada de umidade na reação. O esquema principal do sistema pode ser visto na Figura 2.2.

Figura 2.2: Sistema principal utilizado na síntese.

A água que circula no condensador serve para resfriá-lo, garantindo o fluxo de Oxigênio que é eliminado na reação. Para eliminar o Oxigênio da reação, injeta-se Nitrogênio no balão da reação para criar um regime de atmosfera inerte e proporcionar uma melhor produtividade na reação. O Nitrogênio que sai do tanque está "sujo" com CO_2 , O_2 e H_2O e por isso deve ser purificado através de um sistema auxiliar acoplado ao sistema principal.

Num balão é colocada uma solução de KOH dissolvida em 100 ml de água com 5 gramas de Pirogalol, que irá absorver o gás carbônico CO_2 e o Oxigênio O_2 presente no Nitrogênio. No outro balão temos ácido sulfúrico (H_2SO_4) que absorve a água. Um terceiro

balão atua de modo a reter algum resíduo que escapa da filtragem dos balões iniciais. Para misturar os reagentes, utilizamos um agitador magnético que possui um vidro de pirex com óleo de silicone, onde o óleo serve para aquecer o sistema.

SÍNTESE

O Benzeno é convertido no homopolímero PPP através da reação com CuCl_2 e AlCl_3 .

Uma mistura de dois moles de Benzeno e 0.5 mol de Cloreto de Alumínio anidro são misturados durante 20 minutos, utilizando-se o agitador magnético. Neste período, o sistema é aquecido à temperatura de 32°C em atmosfera inerte.

Após esta indução inicial, adiciona-se 0.25 mol de Cloreto de Cobre e os reagentes são agitados durante 2 horas. Após este tempo, o sistema é resfriado à 15°C , adicionado à uma mistura de gelo e ácido clorídrico HCL 18%, aquecido novamente e filtrado à vácuo. O resíduo é lavado com água. Então, o polímero cru é triturado com ebulição de ácido clorídrico 18%, lavado com água destilada fervente de modo contínuo, até que a presença de Cloro (feito com Nitrato de Prata) seja negativo.

2.3 DOPAGEM

2.3.1 DOPAGEM COM CLORETO DE FERRO

A dopagem do PPP com Cloreto de Ferro (FeCl_3) foi feita através de uma reação química bastante semelhante à síntese de Kovacic. Ela é baseada em um método desenvolvido por Prón et al [32]. A reação de dopagem acontece da seguinte maneira : uma solução saturada de FeCl_3 em Nitrometano é misturada com o PPP na forma de pó. Para que a reação seja bem sucedida é necessário que seja realizada sob atmosfera inerte (N_2). Após a reação, realizada por 3 horas, o excesso de FeCl_3 é lavado com Nitrometano puro e o pó é secado em um forno à vácuo. Diferentes quantidades molares de FeCl_3 foram utilizadas e podem ser vistas na Tabela 2.2.

Amostra	Razão molar
DP1	1:0.031
DP2	1:0.062
DP3	1:0.125
DP4	1:0.250
DP5	1:0.375
DP6	1:0.500
DP7	1:1.000
DP8	1:1.500
DP9	1:2.000

Tabela 2.2: Razão molar [mol de PPP : mol de FeCl₃] entre a unidade monomérica C₆H₄ e o mol de FeCl₃ usados na dopagem do PPP.

2.4 OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS

O polímero na forma de pó, tanto dopado como não dopado, foi pastilhado utilizando-se uma pressão de 2.28 x 10⁵ N/m².As amostras obtidas possuíam diâmetro de 1.25 cm e espessura entre 0.4 e 1mm..Para medidas elétricas, contatos de Alumínio foram depositadas nas duas faces das amostras, por evaporação no vácuo.

Capítulo 3

PROPRIEDADES ELÉTRICAS

3.1 MODELO DE MOTT

Uma possível explicação para o processo de condução de eletrons nos Polímeros Condutores é o modelo de saltos com intervalos variados, proposto por Mott [33], proposição esta feita inicialmente para semicondutores altamente desordenados.

3.1.1 SALTOS DE INTERVALOS VARIADOS

Quando o nível de Fermi está localizado no mesmo intervalo de energia dos estados localizados, dois mecanismos de condução são propostos :

1 . excitação dos eletrons para a banda de condução. A condutividade pode ser expressa, neste caso, por

$$\sigma = \sigma_{min} \exp \left(\frac{-\epsilon}{kT} \right) , \quad (3.1)$$

onde σ_{min} é a condutividade metálica mínima, ou seja, σ_{EC} , com E_C sendo o nível de energia mais baixo da banda de condução. Esta forma de condutividade é predominante à altas temperaturas ou quando $\epsilon = E_C - E_F$ é pequeno.

2 . condução por saltos através de ativação térmica dos eletrons que estão em estados próximos da energia de Fermi E_F .

A probabilidade $\mathbf{P}$ por unidade de tempo para que isto ocorra é o produto dos seguintes fatores :

- . o fator de Boltzmann $\exp(-W/kT)$, onde $W = E_{con} - E_{val}$, E_{con} e E_{val} sendo as energias das bandas de condução e de valência, respectivamente.
- . um fator ν_{fonon} dependendo do espectro do fonon.
- . um fator que depende da superposição das funções de onda (localização α).

Se a localização for muito forte, o eletrón irá saltar ao estado mais próximo pois o termo $\exp(-2\alpha R)$ da condutividade decai rapidamente com a distância.

O número de eletrons saltando à uma distância R na direção do campo será dado por dois fatores :

(i) o número de eletrons por unidade de volume num intervalo kT próximo da energia de Fermi, dado por $2N(E_F)kT$.

(ii) a diferença de probabilidade de saltos nas duas direções, dado por

$$\nu_{fonon} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W \pm eRF}{kT}\right) \quad (3.2)$$

onde F é o campo elétrico.

A densidade de corrente J é dado por $J = nev$, e como os estados são semi-ocupados

$$J = N(E_F)kT e \nu_{fonon} \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{kT}\right) \sin\left(\frac{eRF}{kT}\right) \quad (3.3)$$

Como os campos são fracos, $eRF \ll kT$ e uma boa aproximação para a condutividade será

$$\sigma = \frac{J}{F} = e^2 R^2 \nu_{fonon} N(E_F) \exp\left(-2\alpha R - \frac{W}{kT}\right) \quad (3.4)$$

É importante salientar que o termo de decaimento αR cresce com o decréscimo da temperatura. À uma dada temperatura T , o eletrón irá saltar à um sítio com o menor valor de R , ou seja, com a energia de ativação W para o salto tão baixa quanto possível. Isto implica em dizer que existirão $\frac{4\pi}{3}\left(\frac{R}{a}\right)^3$ sítios disponíveis. Logo, para este sítio,

$$W = \frac{3}{4\pi R^3 N(E_F)} \quad (3.5)$$

Vimos na equação (3.2) que a probabilidade por unidade de tempo para um salto é

$$\nu_{fonon} \exp \left(-2\alpha R - \frac{W}{kT} \right) \quad (3.6)$$

para campos fracos.

Supondo que ν_{fonon} varia pouco com R e T , o valor máximo irá ocorrer quando a função

$$\xi = -2\alpha R - \frac{W}{kT} \quad (3.7)$$

é mínima, ou seja,

$$\frac{\partial \xi}{\partial R} = 2\alpha + \left[\frac{1}{\frac{4\pi}{3} N k T} \right] \left[-\frac{3}{R^4} \right] = 0 \quad (3.8)$$

onde obtemos que o maior valor de R é

$$R = \left[\frac{9}{8\pi} \frac{1}{N(E_F) \alpha k T} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (3.9)$$

e a energia de ativação W para o salto é

$$W = \left[\frac{2}{9\pi} \frac{\alpha^3 k^3 T^3}{N(E_F)} \right]^{\frac{1}{4}} \quad (3.10)$$

Se $T_0 = 18.1 \alpha^3 / k N(E_F)$, é possível mostrar que

$$W = \frac{kT}{n+1} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{n+1}} \quad (3.11)$$

onde n é o número de dimensões. Colocando $n = 3$ em (3.11), achamos o resultado obtido pela substituição de T_0 em (3.10), ou seja,

$$W = \frac{kT}{4} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.12)$$

Substituindo o valor de R encontrado em (3.9) na expressão para a condutividade obtida (3.4), encontramos a relação de Mott para a condutividade elétrica

$$\sigma = \frac{9}{64} \frac{e^2 \nu_{\text{fonon}}}{\alpha^2} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{2}} N(E_F) \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (3.13)$$

Esta é a forma geral da relação de Mott para a condutividade em semicondutores altamente desordenados.

3.2 APARATO EXPERIMENTAL

O sistema experimental utilizado é o mesmo utilizado por A. Jorge em seu trabalho de doutoramento [34]. Consiste de um forno que permite a realização de medidas com temperaturas constantes, com temperaturas variando com taxas constantes, crescentes ou decrescentes. Um diagrama de bloco do sistema de medidas é mostrado na Figura 3.1.

Figura 3.1: Diagrama de bloco do sistema usado para as medidas de condutividade.

O sistema de controle de temperatura é composto por um microcomputador APPLE equipado com uma interface que possui um clock de tempo real e um conversor

AD573. Com este sistema é possível controlar a temperatura do forno, além da leitura da saída do eletrômetro.

3.3 RESULTADOS

No estudo das propriedades elétricas do Poli-(para-fenileno) (PPP) puro e dopado com FeCl_3 , usou-se 8 amostras do material pastilhado. Na Tabela 3.1 temos a descrição das amostras, mostrando a relação [mol de PPP:mol de FeCl_3] e suas respectivas espessuras.

AMOSTRA	ESPESSURA (cm)
[1:0.000]	0.070
[1:0.031]	0.046
[1:0.125]	0.028
[1:0.250]	0.070
[1:0.375]	0.040
[1:0.500]	0.062
[1:1.000]	0.166
[1:2.000]	0.100

Tabela 3.1: Espessuras das amostras [mol de PPP:mol de FeCl_3].

Para as medições, os contatos foram feitos através da evaporação de Alumínio nas superfícies das amostras, usando uma evaporadora que estava sob vácuo de 10^{-4} Torr.

Com o sistema descrito na seção anterior e uma amostra de PPP não dopado, mediu-se a corrente de estabilização ($t=100$ minutos de estabilização para cada ponto) para diferentes tensões V aplicadas na amostra. Antes de aplicar cada tensão, o campo é retirado. A temperatura do sistema é $T = 303K$. A espessura da amostra é $d = 0.082$ cm e a área de contato é $A = 0.322$ cm². Os resultados estão mostrados na Tabela 3.2.

À seguir, mediu-se a corrente de estabilização, à temperatura $T = 30^\circ \text{C}$ e com campo elétrico de 3 Kv/cm para amostras com diferentes concentrações. Os resultados estão na Tabela 3.3.

Os valores da corrente para campo elétrico constante, para a temperatura variando de 40°C à 120°C , estão mostradas nas Tabelas 3.4 e 3.5.

Corrente (A)	Tensão (V_{aplic})
1.29×10^{-11}	5
2.73×10^{-11}	10
3.90×10^{-11}	15
5.50×10^{-11}	20
6.70×10^{-11}	25
8.20×10^{-11}	30
9.10×10^{-11}	35
1.05×10^{-10}	40
1.22×10^{-10}	45
1.36×10^{-10}	50
2.40×10^{-10}	100
4.70×10^{-10}	150
6.70×10^{-10}	200
9.30×10^{-10}	250
1.20×10^{-9}	300
1.35×10^{-9}	350
1.63×10^{-9}	400
2.00×10^{-9}	450
2.22×10^{-9}	500
2.60×10^{-9}	550
3.00×10^{-9}	600
3.31×10^{-9}	650
3.55×10^{-9}	700
3.90×10^{-9}	750
4.10×10^{-9}	800
4.40×10^{-9}	850
4.80×10^{-9}	900
5.15×10^{-9}	950
5.55×10^{-9}	1000

Tabela 3.2: Correntes I que atravessam a amostra de PPP puro para diferentes tensões V.

AMOSTRA	I (Amperes)
[1:0.000]	4.50×10^{-10}
[1:0.031]	2.15×10^{-6}
[1:0.125]	9.50×10^{-6}
[1:0.250]	7.10×10^{-6}
[1:0.375]	1.55×10^{-5}
[1:0.500]	4.05×10^{-5}
[1:1.000]	4.45×10^{-5}
[1:2.000]	2.89×10^{-6}

Tabela 3.3: Correntes, à 303 K, para cada uma das amostras de PPP ([mol de PPP:mol de FeCl₃]).O campo aplicado é 3 Kv/cm.

Após a estabilização da corrente, a temperatura é elevada à 120°C, sendo esta controlada por um programa que é usado num computador APPLE que está acoplado ao sistema.

3.4 DISCUSSÃO

Fazendo um gráfico da corrente versus tensão para a amostra de PPP não dopado (dados da Tabela 3.2), verificamos que o material tem um caráter ôhmico, ou seja, respeita a lei de Ohm

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \tag{3.14}$$

para pequenos valores do campo.Como a densidade de corrente $J = I/A$, onde I é a corrente que atravessa a amostra e A é a área de contato da amostra, e $E = V/d$, onde V é a tensão aplicada e d é a espessura da amostra, a condutividade σ pode ser obtida através da relação

$$\sigma = \frac{I}{V} \frac{d}{A} \tag{3.15}$$

Com a relação (3.16) calculou-se a condutividade σ para a amostra de PPP não dopado e os valores estão mostrados Tabela 3.6.

Temp. (°C)	I (Amperes)			
	[1:0.000]	[1:0.031]	[1:0.125]	[1:0.250]
40	1.24 x 10 ⁻⁹	3.06 x 10 ⁻⁶	1.37 x 10 ⁻⁵	1.02 x 10 ⁻⁵
45	1.98 x 10 ⁻⁹	3.60 x 10 ⁻⁶	1.48 x 10 ⁻⁵	1.14 x 10 ⁻⁵
50	2.41 x 10 ⁻⁹	4.01 x 10 ⁻⁶	1.83 x 10 ⁻⁵	1.34 x 10 ⁻⁵
55	4.60 x 10 ⁻⁹	4.64 x 10 ⁻⁶	2.00 x 10 ⁻⁵	1.63 x 10 ⁻⁵
60	6.70 x 10 ⁻⁹	5.50 x 10 ⁻⁶	2.41 x 10 ⁻⁵	2.16 x 10 ⁻⁵
65	1.11 x 10 ⁻⁸	6.34 x 10 ⁻⁶	2.93 x 10 ⁻⁵	2.60 x 10 ⁻⁵
70	1.55 x 10 ⁻⁸	7.29 x 10 ⁻⁶	3.43 x 10 ⁻⁵	2.96 x 10 ⁻⁵
75	2.38 x 10 ⁻⁸	8.35 x 10 ⁻⁶	4.18 x 10 ⁻⁵	3.86 x 10 ⁻⁵
80	3.80 x 10 ⁻⁸	9.36 x 10 ⁻⁶	5.17 x 10 ⁻⁵	4.52 x 10 ⁻⁵
85	5.50 x 10 ⁻⁸	1.05 x 10 ⁻⁵	6.04 x 10 ⁻⁵	5.44 x 10 ⁻⁵
90	8.00 x 10 ⁻⁸	1.16 x 10 ⁻⁵	7.06 x 10 ⁻⁵	7.08 x 10 ⁻⁵
95	1.18 x 10 ⁻⁷	1.28 x 10 ⁻⁵	8.13 x 10 ⁻⁵	8.27 x 10 ⁻⁵
100	1.75 x 10 ⁻⁷	1.42 x 10 ⁻⁵	9.61 x 10 ⁻⁵	9.82 x 10 ⁻⁵
105	2.39 x 10 ⁻⁷	1.57 x 10 ⁻⁵	1.10 x 10 ⁻⁴	1.31 x 10 ⁻⁴
110	4.20 x 10 ⁻⁷	1.76 x 10 ⁻⁵	1.31 x 10 ⁻⁴	1.67 x 10 ⁻⁴
115	5.90 x 10 ⁻⁷	1.93 x 10 ⁻⁵	1.52 x 10 ⁻⁴	1.98 x 10 ⁻⁴
120	8.60 x 10 ⁻⁷	2.39 x 10 ⁻⁵	1.74 x 10 ⁻⁴	2.57 x 10 ⁻⁴

Tabela 3.4: Correntes em função da Temperatura T (°C), para as amostras [1:0.000], [1:0.031], [1:0.125] e [1:0.250].

Temp. (°C)	I (Amperes)			
	[1:0.375]	[1:0.500]	[1:1.000]	[1:2.000]
40	2.28 x 10 ⁻⁵	6.27 x 10 ⁻⁵	5.50 x 10 ⁻⁵	3.73 x 10 ⁻⁶
45	2.76 x 10 ⁻⁵	8.00 x 10 ⁻⁵	6.43 x 10 ⁻⁵	5.10 x 10 ⁻⁶
50	3.05 x 10 ⁻⁵	1.06 x 10 ⁻⁴	7.52 x 10 ⁻⁵	5.90 x 10 ⁻⁶
55	3.54 x 10 ⁻⁵	1.31 x 10 ⁻⁴	8.21 x 10 ⁻⁵	7.70 x 10 ⁻⁶
60	4.38 x 10 ⁻⁵	1.95 x 10 ⁻⁴	9.42 x 10 ⁻⁵	9.40 x 10 ⁻⁶
65	5.08 x 10 ⁻⁵	2.55 x 10 ⁻⁴	1.10 x 10 ⁻⁴	1.14 x 10 ⁻⁵
70	5.90 x 10 ⁻⁵	2.95 x 10 ⁻⁴	1.18 x 10 ⁻⁴	1.39 x 10 ⁻⁵
75	7.17 x 10 ⁻⁵	3.94 x 10 ⁻⁴	1.35 x 10 ⁻⁴	1.66 x 10 ⁻⁵
80	8.16 x 10 ⁻⁵	5.27 x 10 ⁻⁴	1.49 x 10 ⁻⁴	2.04 x 10 ⁻⁵
85	9.44 x 10 ⁻⁵	6.86 x 10 ⁻⁴	1.69 x 10 ⁻⁴	2.62 x 10 ⁻⁵
90	1.11 x 10 ⁻⁴	8.79 x 10 ⁻⁴	1.87 x 10 ⁻⁴	3.30 x 10 ⁻⁵
95	1.29 x 10 ⁻⁴	1.14 x 10 ⁻³	2.14 x 10 ⁻⁴	3.90 x 10 ⁻⁵
100	1.50 x 10 ⁻⁴	1.52 x 10 ⁻³	2.32 x 10 ⁻⁴	4.90 x 10 ⁻⁵
105	1.78 x 10 ⁻⁴	1.92 x 10 ⁻³	2.67 x 10 ⁻⁴	6.20 x 10 ⁻⁵
110	2.04 x 10 ⁻⁴	2.23 x 10 ⁻³	3.00 x 10 ⁻⁴	7.60 x 10 ⁻⁵
115	2.34 x 10 ⁻⁴	3.20 x 10 ⁻³	3.40 x 10 ⁻⁴	9.20 x 10 ⁻⁵
120	2.66 x 10 ⁻⁴	3.90 x 10 ⁻³	3.90 x 10 ⁻⁴	1.13 x 10 ⁻⁴

Tabela 3.5: Correntes em função da Temperatura T (°C), para as amostras [1:0.375], [1:0.500], [1:1.000] e [1:2.000].

Tensão (V_{aplic})	σ ($\Omega^{-1}cm^{-1}$)
5	6.57×10^{-13}
10	6.95×10^{-13}
15	6.62×10^{-13}
20	7.00×10^{-13}
25	6.83×10^{-13}
30	6.96×10^{-13}
35	6.62×10^{-13}
40	6.69×10^{-13}
45	6.90×10^{-13}
50	6.93×10^{-13}
100	6.11×10^{-13}
150	7.98×10^{-13}
200	8.53×10^{-13}
250	9.47×10^{-13}
300	1.02×10^{-13}
350	9.82×10^{-13}
400	1.04×10^{-12}
450	1.13×10^{-12}
500	1.13×10^{-12}
550	1.20×10^{-12}
600	1.27×10^{-12}
650	1.30×10^{-12}
700	1.29×10^{-12}
650	1.32×10^{-12}
800	1.30×10^{-12}
850	1.32×10^{-12}
900	1.36×10^{-12}
950	1.38×10^{-12}
1000	1.40×10^{-12}

Tabela 3.6: Tensão e Condutividade para a amostra de PPP não dopado.

Figura 3.2: Corrente em função da tensão aplicada na amostra de PPP não dopado.

Com a relação (3.16) e as espessuras das amostras dadas na Tabela 3.1, encontramos os valores da condutividade σ , para as diversas amostras, à temperatura ambiente (30°). Os resultados estão na Tabela 3.7 e na Figura 3.3 temos o gráfico da condutividade σ em função da razão [mol de PPP: mol de FeCl₃] usados nas dopagens.

À seguir, obteve-se os valores da condutividade σ em função da Temperatura. Estes valores estão nas Tabelas 3.8 e 3.9.

O comportamento da condutividade em função da temperatura pode ser observado nas Figuras 3.4 - 3.11. Como podemos observar, elas possuem um comportamento muito semelhante, havendo um pequeno aumento da condutividade conforme aumenta a concentração de dopante utilizado.

Como o PPP torna-se semicondutor, seu comportamento pode ser analisado pelo modelo de Mott para semicondutores altamente desordenados, modelo este introduzido na seção 4.2.

Podemos escrever a relação (3.13) de uma maneira mais geral na forma

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \right] \quad (3.16)$$

AMOSTRA	$\sigma \text{ (}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$
[1:0.000]	4.90×10^{-14}
[1:0.031]	1.54×10^{-9}
[1:0.125]	4.13×10^{-9}
[1:0.250]	7.72×10^{-9}
[1:0.375]	9.62×10^{-9}
[1:0.500]	3.90×10^{-8}
[1:1.000]	1.15×10^{-7}
[1:2.000]	8.98×10^{-8}

Tabela 3.7: Condutividade $\sigma \text{ (}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}\text{)}$, à temperatura ambiente, para cada uma das amostras de PPP.

Figura 3.3: Condutividade σ , à 303 K, em função da razão [mol de PPP:mol de FeCl_3] usados nas dopagens.

TEMP (°C)	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)			
	[1:0.000]	[1:0.031]	[1:0.125]	[1:0.250]
40	1.35×10^{-12}	2.19×10^{-9}	5.96×10^{-9}	1.11×10^{-8}
45	2.15×10^{-12}	2.57×10^{-9}	6.44×10^{-9}	1.24×10^{-8}
50	2.62×10^{-12}	2.86×10^{-9}	7.96×10^{-9}	1.46×10^{-8}
55	5.00×10^{-12}	3.31×10^{-9}	8.70×10^{-9}	1.77×10^{-8}
60	7.28×10^{-12}	3.93×10^{-9}	1.05×10^{-8}	2.35×10^{-8}
65	1.21×10^{-11}	4.53×10^{-9}	1.27×10^{-8}	2.83×10^{-8}
70	1.69×10^{-11}	5.21×10^{-9}	1.49×10^{-8}	3.22×10^{-8}
75	2.59×10^{-11}	5.96×10^{-9}	1.82×10^{-8}	4.20×10^{-8}
80	4.13×10^{-11}	6.69×10^{-9}	2.25×10^{-8}	4.91×10^{-8}
85	5.98×10^{-11}	7.50×10^{-9}	2.63×10^{-8}	5.91×10^{-8}
90	8.70×10^{-11}	8.29×10^{-9}	3.07×10^{-8}	7.70×10^{-8}
95	1.28×10^{-10}	9.14×10^{-9}	3.53×10^{-8}	8.99×10^{-8}
100	1.90×10^{-10}	1.01×10^{-8}	4.18×10^{-8}	1.07×10^{-7}
105	2.60×10^{-10}	1.12×10^{-8}	4.78×10^{-8}	1.42×10^{-7}
110	4.57×10^{-10}	1.26×10^{-8}	5.69×10^{-8}	1.82×10^{-7}
115	6.41×10^{-10}	1.38×10^{-8}	6.61×10^{-8}	2.15×10^{-7}
120	9.35×10^{-10}	1.72×10^{-8}	7.57×10^{-8}	1.79×10^{-7}

Tabela 3.8: Condutividade em função da Temperatura T (°C), para as amostras [1:0.000], [1:0.031], [1:0.125] e [1:0.250].

TEMP (°C)	σ ($\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$)			
	[1:0.375]	[1:0.500]	[1:1.000]	[1:2.000]
40	1.42×10^{-8}	6.04×10^{-8}	1.42×10^{-7}	1.16×10^{-7}
45	1.71×10^{-8}	7.70×10^{-8}	1.66×10^{-7}	1.59×10^{-7}
50	1.89×10^{-8}	1.02×10^{-7}	1.94×10^{-7}	1.83×10^{-7}
55	2.20×10^{-8}	1.26×10^{-7}	2.12×10^{-7}	2.39×10^{-7}
60	2.73×10^{-8}	1.87×10^{-7}	2.43×10^{-7}	2.92×10^{-7}
65	3.16×10^{-8}	2.45×10^{-7}	2.84×10^{-7}	3.54×10^{-7}
70	3.67×10^{-8}	2.84×10^{-7}	3.04×10^{-7}	4.32×10^{-7}
75	4.45×10^{-8}	3.79×10^{-7}	3.48×10^{-7}	5.15×10^{-7}
80	5.07×10^{-8}	5.07×10^{-7}	3.84×10^{-7}	6.34×10^{-7}
85	5.86×10^{-8}	6.60×10^{-7}	4.36×10^{-7}	8.14×10^{-7}
90	6.89×10^{-8}	8.46×10^{-7}	4.82×10^{-7}	1.03×10^{-6}
95	8.01×10^{-8}	1.10×10^{-6}	5.52×10^{-7}	1.21×10^{-6}
100	9.32×10^{-8}	1.46×10^{-6}	5.98×10^{-7}	1.52×10^{-6}
105	1.11×10^{-7}	1.85×10^{-6}	6.88×10^{-7}	1.93×10^{-6}
110	1.27×10^{-7}	2.15×10^{-6}	7.73×10^{-7}	2.36×10^{-6}
115	1.45×10^{-7}	3.08×10^{-6}	8.76×10^{-7}	2.86×10^{-6}
120	1.65×10^{-7}	3.76×10^{-6}	1.00×10^{-6}	3.51×10^{-6}

Tabela 3.9: Condutividade em função da Temperatura T (°C), para as amostras [1:0.375], [1:0.500], [1:1.000] e [1:2.000].

Figura 3.4: Condutividade σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) em função da temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ para a amostra de PPP não dopado.

Figura 3.5: Condutividade σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) em função da temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ para a amostra de PPP dopada na razão [1:0.031].

Figura 3.6: Condutividade σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) em função da temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ para a amostra de PPP dopada na razão [1:0.125].

Figura 3.7: Condutividade σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) em função da temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ para a amostra de PPP dopada na razão [1:0.250].

Figura 3.8: Condutividade σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) em função da temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ para a amostra de PPP dopada na razão [1:0.375].

Figura 3.9: Condutividade σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) em função da temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ para a amostra de PPP dopada na razão [1:0.500].

Figura 3.10: Condutividade σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) em função da Temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ para a amostra de PPP dopado na razão [1:1.000].

Figura 3.11: Condutividade σ ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) em função da Temperatura $T(^{\circ}\text{C})$ para a amostra de PPP dopado na razão [1:2.000].

Inicialmente, calculou-se os valores de $\ln(\sigma T^{1/2})$ e $T^{-1/4}$ com o objetivo de verificar-se a validade da expressão anterior que pode ser escrita como

$$\ln(\sigma T^{1/2}) = T_0^{1/4} T^{-1/4} \quad (3.17)$$

Nas Tabelas 3.10 e 3.11 temos estes valores e nas Figuras de 3.12 - 3.19 temos os gráficos referentes à estes valores.

$\ln(\sigma T^{1/2}) (\Omega^{-1} cm^{-1} K^{1/2})$				$T^{-1/4}$
[1:0.000]	[1:0.031]	[1:0.125]	[1:0.250]	$(K^{-1/4})$
-32.4	-17.4	-16.5	-15.8	0.2397
-31.4	-17.1	-16.1	-15.4	0.2378
-30.9	-16.9	-16.0	-15.3	0.2368
-30.7	-16.8	-15.8	-15.2	0.2359
-30.0	-16.7	-15.7	-15.0	0.2350
-29.7	-16.5	-15.5	-14.7	0.2341
-29.1	-16.3	-15.3	-14.5	0.2332
-28.8	-16.2	-15.1	-14.3	0.2324
-28.4	-16.0	-14.9	-14.1	0.2315
-27.9	-15.9	-14.7	-13.9	0.2307
-27.5	-15.8	-14.5	-13.7	0.2300
-27.1	-15.7	-14.4	-13.4	0.2291
-26.7	-15.6	-14.2	-13.3	0.2283
-26.3	-15.5	-14.0	-13.1	0.2276
-26.0	-15.3	-13.9	-12.8	0.2268
-25.4	-15.2	-13.7	-12.6	0.2261
-25.1	-15.1	-13.5	-12.4	0.2253
-24.7	-14.9	-13.4	-12.1	0.2246

Tabela 3.10: Valores de $\ln(\sigma T^{1/2})$ para $T^{-1/4}$ para as amostras [1:0.000], [1:0.031], [1:0.125] e [1:0.250]

Como podemos observar das Figuras 3.12 - 3.19, o comportamento das curvas sugere um material que tem os seus mecanismos de transporte de eletrons conforme o desenvolvido pelo modelo de Mott [33]. Desta maneira, uma série de parâmetros tais como a concentração de eletrons no nível de Fermi, o número de eletrons que participam da

$\ln(\sigma T^{1/2}) \text{ (}\Omega^{-1}cm^{-1}K^{1/2}\text{)}$				$T^{-1/4}$
[1:0.375]	[1:0.500]	[1:1.000]	[1:2.000]	$(K^{-1/4})$
-15.6	-14.2	-15.4	-13.4	0.2397
-15.2	-13.8	-15.2	-13.1	0.2378
-15.0	-13.5	-15.0	-12.8	0.2368
-14.9	-13.2	-14.9	-12.6	0.2359
-14.7	-13.0	-14.8	-12.4	0.2350
-14.5	-12.6	-14.6	-12.1	0.2341
-14.4	-12.3	-14.5	-11.9	0.2332
-14.2	-12.2	-14.4	-11.7	0.2324
-14.0	-11.9	-14.3	-11.6	0.2315
-13.9	-11.6	-14.1	-11.3	0.2307
-13.7	-11.3	-14.0	-11.1	0.2300
-13.5	-11.0	-13.9	-10.8	0.2291
-13.4	-10.8	-13.8	-10.7	0.2283
-13.3	-10.5	-13.7	-10.4	0.2276
-13.1	-10.2	-13.5	-10.2	0.2268
-12.9	-10.1	-13.4	-10.0	0.2261
-12.8	-9.7	-13.3	-9.8	0.2253
-12.7	-9.5	-13.1	-9.6	0.2246

Tabela 3.11: Valores de $\ln(\sigma T^{1/2})$ e $T^{-1/4}$ para as amostras [1:0.375], [1:0.500], [1:1.000] e [1:2.000]

Figura 3.12: Gráfico de $\ln(\sigma T^{1/2})$ em função de $T^{-1/4}$ para a amostra de PPP não dopado.

Figura 3.13: Gráfico de $\ln(\sigma T^{1/2})$ em função de $T^{-1/4}$ para a amostra de PPP dopado na razão [1:0.031].

Figura 3.14: Gráfico de $\ln(\sigma T^{1/2})$ em função de $T^{-1/4}$ para a amostra de PPP dopado na razão [1:0.125].

Figura 3.15: Gráfico de $\ln(\sigma T^{1/2})$ em função de $T^{-1/4}$ para a amostra de PPP dopado na razão [1:0.250].

Figura 3.16: Gráfico de $\ln(\sigma T^{1/2})$ em função de $T^{-1/4}$ para a amostra de PPP dopado na razão [1:0.375].

Figura 3.17: Gráfico de $\ln(\sigma T^{1/2})$ em função de $T^{-1/4}$ para a amostra de PPP dopado na razão [1:0.500].

Figura 3.18: Gráfico de $\ln(\sigma T^{1/2})$ em função de $T^{-1/4}$ para a amostra de PPP dopado na razão [1:1.000].

Figura 3.19: Gráfico de $\ln(\sigma T^{1/2})$ em função de $T^{-1/4}$ para a amostra de PPP dopado na razão [1:2.000].

condução, a mobilidade do material, a distância média dos saltos e a energia gasta em cada salto podem ser obtidos. Estes parâmetros, para cada uma das amostras do PPP não dopado e dopado, estão mostrados nas Tabelas 3.12, 3.13 e 3.14, onde considerou-se a condutividade das amostras à temperatura de 303 K e atenuação da função de onda usada é $\alpha^{-1} = 1.4 \text{ \AA}$.

AMOSTRA	T_0 (K)	$N(E_F)$ (eV ⁻¹ cm ⁻³)	n (cm ⁻³)
[1:0.000]	6.75×10^{10}	1.14×10^{19}	5.93×10^{16}
[1:0.031]	8.02×10^8	9.54×10^{20}	4.98×10^{18}
[1:0.125]	1.65×10^9	4.65×10^{20}	2.43×10^{18}
[1:0.250]	3.70×10^9	2.07×10^{20}	1.08×10^{18}
[1:0.375]	1.51×10^9	5.07×10^{20}	2.65×10^{18}
[1:0.500]	9.42×10^9	8.13×10^{19}	4.25×10^{17}
[1:1.000]	4.19×10^8	1.83×10^{21}	9.55×10^{18}
[1:2.000]	4.01×10^9	1.91×10^{20}	9.96×10^{17}

Tabela 3.12: Parâmetro T_0 , concentração de eletrons no nível de Fermi $N(E_F)$ e concentração de eletrons que contribuem para a condução para cada uma das amostras de PPP usadas para medir a condutividade σ , obtidos pelo modelo de Mott. A temperatura considerada é 303 K.

AMOSTRA	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	R (Å)	ΔE (eV)
[1:0.000]	4.08×10^{-18}	64	0.078
[1:0.031]	1.23×10^{-9}	21	0.026
[1:0.125]	1.61×10^{-9}	25	0.032
[1:0.250]	1.34×10^{-9}	32	0.039
[1:0.375]	4.08×10^{-9}	25	0.031
[1:0.500]	2.65×10^{-9}	39	0.049
[1:1.000]	1.76×10^{-7}	18	0.023
[1:2.000]	1.43×10^{-7}	32	0.040

Tabela 3.13: Mobilidade μ , distância dos saltos R e energia dos saltos ΔE para cada uma das amostras de PPP usadas para medir a condutividade σ , obtidos pelo modelo de Mott. A temperatura considerada é 303 K.

Utilizando os parâmetros obtidos pela relação de Mott aplicada ao PPP não dopado e dopado com FeCl3 em diferentes concentrações, o pré-fator da relação da condutividade

nos permite determinar a frequência de vibração da cadeia.Os valores obtidos estão na Tabela 3.14

AMOSTRA	Frequência de vibração
[1:0.000]	3.53×10^{16}
[1:0.031]	1.38×10^{21}
[1:0.125]	5.30×10^{21}
[1:0.250]	1.49×10^{22}
[1:0.375]	1.18×10^{22}
[1:0.500]	1.20×10^{23}
[1:1.000]	7.44×10^{22}
[1:2.000]	1.80×10^{24}

Tabela 3.14: Frequência de vibração da cadeia obtido através do pré-fator da relação de Mott para a condutividade σ , à temperatura de 303 K.

Esses valores são bem maiores quando comparados com a frequência do fonon ($\simeq 10^{13} \text{ s}^{-1}$).Uma explicação para esta discrepância foi dada por Colson e Nagels [35], onde mostraram que na expressão original proposta por Miller e Abrahams [36] usada para calcular a probabilidade de transição produzem valores muito acima da frequência dos fonons para muitos materiais.

Finalmente, os parâmetros T_0 , $N(E_F)$, n , μ , R , ΔE e ν_0 obtidos para o PPP não dopado e dopado com FeCl_3 , ao serem comparados com aqueles obtidos por Nagel, Krikor e Rotti para o Poli-(meta-fenileno) (PMP) não dopado [37], possuem valores condizentes em termos de ordem de grandeza, considerando-se os diferentes valores da condutividade.Na Tabela 3.15 temos os valores encontrados por Nagel et al [37] comparados com a amostra não dopado do Poli-(para-fenileno) (PPP).

3.5 CONCLUSÕES

Pela análise da seção anterior, podemos concluir que o material segue o modelo desenvolvido por Mott [33], para a faixa de temperatura medida.Será interessante obter-se os valores da condutividade para temperaturas que vão desde a do Nitrogênio até ambiente

Parâmetro	PPP	PMP
K (K)	303	298
σ ($\Omega \text{ cm}^{-1}$)	1.35×10^{-12}	10^{-4}
T_0 (K)	6.75×10^{10}	2.53×10^8
$N(E_F)$ ($\text{eV}^{-1}\text{cm}^{-3}$)	1.14×10^{19}	10^{20}
n (cm^{-3})	5.93×10^{16}	5×10^8
μ ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$)	4.08×10^{-18}	10^{-4}
R (Å)	64	23
ΔE (eV)	0.078	0.19
α^{-1} (Å)	1.4	2
ν_0 (s^{-1})	3.53×10^{16}	2.9×10^{22}

Tabela 3.15: Parâmetros obtidos, segundo o modelo de Mott, para o Poli-(para-fenileno) (PPP) e para o Poli-(meta-fenileno) (PMP) [31].

para podermos verificar a existência de dois modelos propostos para explicar a condução de elétrons nos polímeros condutores quando dopados, um desenvolvido por Kivelson [38] para o material levemente dopado (concentração $\ll 1 \%$) e outro para o material fortemente dopado desenvolvido por Mott [33], que foi usado neste trabalho.

Capítulo 4

CARACTERIZAÇÃO APARATO EXPERIMENTAL

4.1 INFRAVERMELHO

A espectroscopia de Infravermelho foi feita num espectrômetro NICOLET STIR 5 SXC, com resolução de 4 cm^{-1} , as amostras colocadas em pastilhas de KBr. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente.

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Para a Difração de Raios-X utilizou-se um difratômetro automático Rigaku Rotaflex RU200B com goniômetro, com um sistema eletrônico acoplado que registra as intensidades das reflexões em função do ângulo de reflexão θ . A radiação monocromática utilizada é a de cobre ($\lambda=1.5406\text{ \AA}$) com filtro de Níquel na saída do tubo.

4.3 ESPALHAMENTO À BAIXO ÂNGULO

Para o Espalhamento de Raios-X à Baixo Ângulo foram feitas medidas para intensidades de espalhamento na região de Porod [39]. As curvas de espalhamento foram obtidas usando-se uma fonte de alta tensão Rigaku, um tubo de Raios-X (Philips) com anodo de cobre

cuja potência é de 2700 Watts. Para obtermos um feixe monocromático de comprimento de onda $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$, um tubo de níquel foi inserido na saída do tubo.

4.4 PARAMAGNETISMO ELETRÔNICO

Para a Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica foi utilizado um espectralômetro VARIAN linha E da série Century.

Capítulo 5

CARACTERIZAÇÃO RESULTADOS EXPERIMENTAIS

5.1 INFRAVERMELHO

5.1.1 PPP NÃO DOPADO

Na Figura 5.1 tem-se os espectros do Infravermelho para a amostra de PPP úmida, como obtida após a síntese, seca à 150°C durante 12 horas numa estufa comum e a amostra seca à 450°C num forno à vácuo.

5.1.2 PPP DOPADO COM FeCl_3

Na Figura 5.2 tem-se o espectro Infravermelho para a amostra de PPP dopado com FeCl_3 na proporção 2 moles de FeCl_3 para um mol de PPP.

Figura 5.1: Espectros do Infravermelho (a) para a amostra de PPP não dopada (a) como obtida após a síntese, (b) seca numa estufa comum à 150°C e (c) seca num forno à vácuo à 450°C.

Figura 5.2: Espectro do Infravermelho para a amostra de PPP dopada com FeCl₃.

5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

5.2.1 PPP NÃO DOPADO

Nesta primeira seção tem-se os resultados obtidos através da difração de Raios-X utilizando o método do pó.

Na Figura 5.3 tem-se o difratograma do PPP na forma de pó, como obtido após a síntese.

Figura 5.3: Difratograma de Raios-X obtido com o PPP na forma de pó, como obtido após a síntese.

Para observar o efeito da umidade, o PPP foi secado inicialmente numa estufa, durante doze horas, à 150 °C e sob atmosfera ambiente. O resultado está mostrado Figura 5.4.

À seguir o material foi secado na mesma estufa, à mesma temperatura, só que durante 5 dias e o difratograma correspondente à esta amostra está mostrado Figura 5.5.

Em seguida, secou-se o material durante dois dias num forno à vácuo à temperatura

Figura 5.4: Difratograma de Raios-X para a amostra de PPP na forma de pó, seca num forno comum durante doze horas, à 150°C.

Figura 5.5: Difratograma de Raios-X para a amostra de PPP na forma de pó, seca numa estufa durante 5 dias, à 150°C .

de 450 °C. O resultado está mostrado na Figura 5.6.

Figura 5.6: Difratograma de Raios-X para a amostra de PPP na forma de pó, seca num forno à vácuo, durante dois dias, à 450°C.

Dando continuidade ao processo de eliminação de impurezas e ligações cruzadas, que são subprodutos da síntese do material, realizamos a secagem do pó numa mufla à 450 °C, sem vácuo. Este processo foi realizado em cinco dias e o resultado pode ser visto na Figura 5.7.

À seguir, a mesma técnica de secagem foi utilizada para a amostra de PPP pastilhada, com os resultados mostrados na Figura 5.8.

Posteriormente, uma amostra de PPP pastilhada imersa em NH_4OH (Hidróxido de amônio) foi aquecida à 470 °C em um sistema hermeticamente fechado dotado de válvula de segurança durante 2 horas. O resultado encontrado pode ser visto na Figura 5.9.

Finalmente, realizamos o processo de sinterização de uma amostra de PPP pastilhada, colocada num sistema hermeticamente fechado e que é aquecido à 350 °C. O sistema é fechado pois o ponto de fusão do NH_4OH é da ordem de 80 °C; assim, cria-se uma atmosfera de amônia, que ajuda na sinterização. A amostra de PPP é mantida neste ambiente

Figura 5.7: Difratograma de Raios-X para a amostra de PPP na forma de pó, seca numa mufla durante cinco dias, à 450°C.

Figura 5.8: Difratoograma de Raios-X para a amostra de PPP pastilhada, seca numa mufla durante cinco dias, à 450°C.

Figura 5.9: Difratoformas de Raios-X para a amostra de PPP pastilhada, aquecida junto com NH_4OH à 470°C em um sistema hermeticamente fechado, durante 2 horas.

durante 2 dias. O resultado pode ser visto na Figura 5.10.

Figura 5.10: Difratograma para uma amostra de PPP pastilhada, colocada num sistema fechado herméticamente e que é aquecido à 350 °C.

5.2.2 PPP DOPADO COM FeCl_3

Para a amostra do PPP dopado com o FeCl_3 , os quatro difratogramas correspondentes às diferentes razões molares utilizadas na dopagem podem ser vistos na Figura 5.11.

5.3 ESPALHAMENTO À BAIXO ÂNGULO

Nesta seção apresentaremos os resultados obtidos através do Espalhamento de Raios-X à Baixos ângulos. A amostra de PPP utilizada foi secada numa estufa à 150°C durante 12 horas e posteriormente pastilhada.

Figura 5.11: Difrátogramas para o PPP dopado com FeCl_3 : razão molar [mol de PPP: mol de FeCl_3] (a) [1:2.000], (b) [1:1.500], (c) [1:1.000] e (d) [1:0.500].

Na Figura 5.12 temos o gráfico da intensidade do feixe espalhado em função do vetor de espalhamento $\vec{s}$.

Figura 5.12: Intensidade do feixe espalhado em função do vetor de espalhamento $\vec{s}$.

5.4 PARAMAGNETISMO ELETRÔNICO

5.4.1 PPP NÃO DOPADO

A amostra de PPP utilizada foi aquela que foi seca numa estufa comum, à 150°C, durante 5 dias.

Na Figura 5.13 temos o espectro de RPE obtido à temperatura ambiente. Este espectro é o espectro típico para a amostra de PPP não dopado.

Figura 5.13: Espectro de RPE, obtido à temperatura ambiente (296 K), para a amostra de PPP não dopado.

Os parâmetros utilizados foram os seguintes

- . campo externo $H_0 = 3393 \text{ Gauss}$
- . varredura do campo $H_0 = 1000 \text{ Gauss}$
- . frequência de microondas = 9.51 GHz

Para esta amostra, também foi obtido o espectro à temperatura do Nitrogênio líquido (77 K), que é mostrado na Figura 5.14.

Os parâmetros utilizados foram os seguintes

Figura 5.14: Espectro de RPE, obtido à temperatura do Nitrogênio líquido (77 K), para a amostra de PPP não dopado.

- . campo externo $H_0 = 3235$ Gauss
- . varredura do campo $H_0 = 500$ Gauss
- . frequência de microondas = 9.07 GHz

5.4.2 PPP DOPADO COM FeCl_3

Os espectros de RPE para o PPP dopado com FeCl_3 foram obtidos com as amostras que tem uma relação [mol de PPP:mol de FeCl_3] de [1:0.062], [1:0.500], [1:1.000], [1:1.500] e [1:2.000]. Os espectros foram obtidos tanto à temperatura ambiente como à temperatura do Nitrogênio líquido (-196°C). Na Figura 5.15 temos o espectro mostrando o sinal do Ferro e da cadeia para a amostra [1:0.500] obtido à temperatura ambiente. Os demais espectros tem um comportamento semelhante, variando apenas a intensidade da linha.

Os parâmetros utilizados foram os seguintes

- . campo externo $H_0 = 3255$ Gauss
- . varredura do campo $H_0 = 800$ Gauss
- . frequência de microondas = 9.14 GHz

Figura 5.15: Espectro de RPE, obtido à temperatura ambiente para a amostra de PPP dopado com $FeCl_3$ na concentração [1:0.500].

Capítulo 6

CARACTERIZAÇÃO : DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 INFRAVERMELHO

Na primeira parte desta seção analisaremos o espectro de Infravermelho para a amostra não dopada e na segunda parte analisaremos o espectro para a amostra dopada com FeCl_3 .

6.1.1 PPP NÃO DOPADA

Para melhor analisar o espectro de Infravermelho da amostra não dopada, consideraremos apenas o espectro da amostra chamada de super seca no seção do capítulo anterior. Este espectro pode ser visto na Figura 6.1.

A análise do espectro Infravermelho do Poli-(para-fenileno) não dopado mostra de maneira clara a configuração estrutural do PPP sintetizado através do método desenvolvido por Kovacic et al [25].

Os picos em $\nu_3 = 803 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_2 = 765 \text{ cm}^{-1}$ correspondem, respectivamente, às vibrações por flexões das ligações C-H fora do plano dos anéis aromáticos para e mono substituídos. A relação entre as amplitudes dos dois picos nos permite estimar o tamanho médio $\bar{n}$ das cadeias : $\bar{n} = 17$. Além disso, esta diferença demonstra que os anéis aromáticos mono substituídos, que estão nos finais das cadeias, estão em proporção bem menor que os outros anéis para substituídos. Isto vem confirmar a estrutura proposta para o PPP, que

Figura 6.1: Espectro do Infravermelho para a amostra de Poli-(para-fenileno) (PPP) super seca (seca à 450°C num forno à vácuo).

é constituído de uma sequência de anéis aromáticos para ligados, conforme esquematizado na Figura 6.2.

Figura 6.2: Cadeia principal do Poli-(para-fenileno) (PPP), constituído de sequências de anéis aromáticos para ligados.

O pico em $\nu_8 = 1912 \text{ cm}^{-1}$ pode ser associado com átomos de Cloro ligados aos anéis aromáticos da cadeia do PPP. Na Figura 6.3 temos um esquema deste tipo de ligação.

Figura 6.3: Cadeia do PPP com átomos de Cloro ligados.

Este resultado não é estranho e está em concordância com estudos que evidenciam a presença de átomos de Cloro na unidades aromáticas da estrutura do PPP [40] sintetizado através do método desenvolvido por Kovacic et al [25]. Estes átomos de Cloro não aparecem em grande quantidade, com indica a pequena intensidade do pico. Esses resultados são concordantes com as análises elementares realizadas por Kovacic que indicaram a presença de Cloro em proporção menores do que 3% [40, 28, 41, 42].

Outro tipo de ligação que aparece nas cadeias, em pouca quantidade, são estruturas polinucleares como esquematizado na Figura 6.4.

Figura 6.4: Estruturas polinucleares que aparecem na estrutura do PPP como resultado da síntese.

No espectro de infravermelho, o pico correspondente à este tipo de ligação está em $\nu_7 = 1612 \text{ cm}^{-1}$. A relação entre as intensidades dos picos ν_3 e ν_7 é aproximadamente 20. relação esta que é semelhante a relação entre os picos ν_3 e ν_1 : isto nos leva a concluir que o pico em $\nu_1 = 695 \text{ cm}^{-1}$ corresponde aos anéis aromáticos nos finais das cadeias secundárias. Análise através da espectroscopia de massa com absorção de laser, usando o PPP como amostra, comprovaram a presença deste tipo de estrutura no material [40].

Bandas de absorção menos intensas aparecem em $\nu_4 = 996 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_5 = 1398 \text{ cm}^{-1}$ e $\nu_6 = 1479 \text{ cm}^{-1}$. A banda localizada em $\nu_4 = 996 \text{ cm}^{-1}$ pode ser associada com as vibrações de estiramento das ligações C-C no plano dos anéis aromáticos. A banda $\nu_5 = 1398 \text{ cm}^{-1}$ corresponde à vibrações de estiramento da ligações C-C nos anéis aromáticos para substituídos e a banda $\nu_6 = 1479 \text{ cm}^{-1}$ corresponde às vibrações de estiramento das ligações C-C entre os anéis aromáticos para substituídos.

A banda de absorção localizada em $\nu = 3027 \text{ cm}^{-1}$ corresponde à vibrações de estiramento das ligações C-H.

Na Figura 5.1 do capítulo anterior, os picos largos que aparecem em 1648 cm^{-1} e 3440 cm^{-1} da amostra úmida e que desaparecem nas amostras seca e super seca correspondem à presença de grupos hidróxidos OH na cadeia, ou seja. devido à presença de água.

6.1.2 PPP DOPADO COM FeCl_3

Antes de iniciar a discussão sobre o espectro para o PPP dopado com FeCl_3 , é interessante ressaltar que, para o oligômero Trifenil dopado com AsF_5 , os novos picos que aparecem no espectro desaparecem por compensação química, como mostraram Shacklette et al [5].

Por analogia, podemos supor que estes novos picos que aparecem no espectro do PPP dopado com FeCl_3 , estão associados com o estado condutivo do material, ou seja, com o anion dopante e/ou defeitos estruturais na cadeia principal do polímero, formando complexos de transferência de carga que constituem a fase de condução do PPP.

Assim sendo, analisaremos as novas bandas de absorção que aparecem no espectro considerando o modelo de solitons desenvolvido por Su, Schrieffer e Heeger SSH [21], modelo este que explica o mecanismo de transporte de cargas nas cadeias dos polímeros

orgânicos conjugados, quando dopados com agentes doadores ou aceptores de eletrons.

Para o caso do PPP dopado com FeCl_3 , quatro novas bandas de absorção aparecem no espectro, localizadas em 1530, 1275, 1180 e 990 cm^{-1} . Na Figura 6.5 temos a região do espectro na qual aparecem estas novas bandas.

Figura 6.5: Espectro de Infravermelho para a amostra de PPP dopada com FeCl_3 na razão molar [1:2.000]. Na Figura estamos considerando apenas a região em que aparecem os novos picos.

Estas bandas estão localizadas nas mesmas frequências das bandas que foram observadas no espectro do PPP (e seus oligômeros) dopados com AsF_5 [5]. O mesmo fenômeno foi observado para o Poliacetileno PA [43], sendo que, neste caso, as intensidades são proporcionais à concentração de dopantes utilizadas nas dopagens, mas as frequências das novas bandas são independentes da espécie de dopante usado na dopagem.

Com os mesmos argumentos que foram usados para o PA, podemos admitir que, desde que estes novos modos foram observados no PA dopado com FeCl_3 e AsF_5 , estes modos não são produzidos por vibrações características das moléculas dopantes mas sim por vibrações intrínsecas da cadeia do material dopado.

Segundo Rakovics et al [44], a banda $\nu'_2 = 1275 \text{ cm}^{-1}$ pode ser associada com o surgimento de estruturas quinoidais na cadeia do PPP. Na Figura 6.6.a temos a configuração das duas estruturas, a aromática e a quinóide. Como vimos no espectro do PPP não dopado, a estrutura quinóide não aparece e isto pode ser explicado, pois ela é energeticamente menos favorecida porque o estado fundamental do PPP não é degenerado, com no PA, e pode ser visto na Figura 6.6.b

Figura 6.6: (a) Estruturas Aromática e Quinóide para os monômeros do PPP e (b) níveis de energia para o estado fundamental do PPP.

A esta banda podemos associar a nova banda de absorção que aparece em $\nu'_4 = 990 \text{ cm}^{-1}$, relacionando-a com os modos de flexão fora do plano para as ligações C-H na estrutura Quinóide.

O modo de absorção que aparece em $\nu'_1 = 1530 \text{ cm}^{-1}$ é comparável em largura e intensidade ao que aparece em 803 cm^{-1} do espectro para o PPP não dopado. Isto indica que a amplitude de oscilação é muito grande e que esta banda de absorção é produzida por vibrações moleculares (vibrações da cadeia).

Já a banda de absorção em $\nu'_3 = 1180 \text{ cm}^{-1}$ é muito larga, sugerindo que esta não é uma banda característica de vibrações moleculares. Este modo de absorção largo é identificado como sendo um modo de translação "fixo" de defeitos carregados que aparecem aos pares

na cadeia do PPP, o "fixo" sendo resultado da repulsão de Coulomb entre os pares. Estes pares são os chamados polarons e bipolarons que aparecem na cadeia do PPP altamente dopado e que são os responsáveis pelo mecanismo de condução de cargas no polímero. Na Figura 6.7 temos os defeitos que podem aparecer na cadeia do PPP dopado.

Figura 6.7: Polarons e Bipolarons na cadeia do PPP dopado tanto com doadores (tipo n) como aceitadores de elétrons (tipo p).

Estes defeitos "andam" aos pares e a grande largura da banda é indicativo da não uniformidade da "fixação", ou seja, a extensão do defeito é variável (segundo Brédas et

al [22], os polarons tem a mesma extensão do que os bipolarons mas estes provocam uma deformação duas vezes maior, "puxando" os estados ligados bem acima da banda de valência, o que torna o processo de ionização bem mais fácil). Na Figura 6.8 temos os diagramas de bandas dos bipolarons e dos polarons e suas possíveis transições.

Figura 6.8: Diagrama de bandas para os (a) Bipolarons e os (b) Polarons, mostrando os seus estados localizados e suas ocupações.

Cálculos da estrutura de bandas do PPP dopado com Sódio [45] mostram como os estados na banda são preenchidos em função da concentração de dopantes utilizadas. Os resultados estão mostradas na Figura 6.9, para o caso do PPP dopado com Sódio.

Figura 6.9: Evolução da estrutura de bandas para o PPP dopado com sódio : (a) não dopado, (b) nível de dopagem intermediário sem a presença de bipolarons na cadeia, (c) nível de dopagem de 50% por monômero e (d) nível de dopagem de 100%.

Mele e Rice [46] acreditam que a aparência destas novas bandas podem ser interpretadas como sendo causadas por modos vibracionais induzidos por defeitos carregados: os modos de estiramento das ligações C=C e C-C e os modos de flexões das ligações C-H fora do plano estão acoplados com os níveis dos defeitos no interior do Gap e ganham intensidade com a interação. Eles sugerem que estas bandas aparecem por acoplamento de vibrações, onde as posições e intensidades são diferentes dos modos de vibrações comuns da cadeia.

Finalmente, experimentos realizados com filmes de Poliacetileno PA orientados [43, 47], no qual foram aplicados campos elétricos paralelos e perpendiculares à cadeia, demonstraram que as vibrações ocorrem na direção da cadeia. As bandas de absorção para o campo paralelo são muito maiores que as bandas de absorção para o campo perpendicular ao eixo das fibrilas.

6.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

6.2.1 PPP NÃO DOPADO

Como verificamos na seção do capítulo anterior, os vários tratamentos térmicos realizados com diferentes amostras de PPP produziram um aumento no grau de cristalinidade do material.

Sabemos que os polímeros, de uma maneira geral, são constituídos de pequenas partes cristalinas, chamadas cristalitos, imersos em uma matriz amorfa, chamado de lamela. Este é o chamado modelo lamelar.

Os tratamentos térmicos realizados tinham como objetivo aumentar o tamanho destes cristalitos. situação esta que permite determinar os parâmetros da cela unitária que constitui a estrutura destes cristalitos. Após realizada toda a sequência de tratamentos térmicos exposta no capítulo anterior, nota-se que o melhor resultado foi alcançado com a pastilha sinterizada em um sistema hermeticamente fechado. Desta maneira, usaremos estes dados experimentais para determinar os parâmetros cristalográficos da cela unitária do PPP.

Na Tabela 6.1 temos, na primeira coluna, os índices de Miller para cada plano de

reflexão, na segunda coluna os ângulos de difração 2θ , na terceira coluna os correspondentes espaçamentos interplanares d_{exp} observadas e na quarta coluna os espaçamentos interplanares d_{calc} obtidos através do refinamento dos valores experimentais obtidos.

Índices Miller	$2\theta_{exp}$	d_{exp} (Å)	d_{calc} (Å)
110	19.70	4.503	4.480
001	21.84	4.066	4.167
200	22.68	3.917	3.933
101	24.58	3.619	3.630
011	26.90	3.312	3.311
210	27.96	3.189	3.189
111	29.28	3.048	3.021
310	38.30	2.348	2.363
002	43.44	2.081	2.084
311	44.56	2.032	2.028
400	46.22	1.963	1.966
320	48.60	1.872	1.889
410	49.28	1.848	1.850
420	57.52	1.601	1.595

Tabela 6.1: Valores da difratometria de Raio-X para o PPP : na primeira coluna tem-se os índices de Miller correspondentes aos ângulo 2θ obtido experimentalmente, na terceira coluna temos os valores dos espaçamentos interplanares d_{exp} obtidos experimentalmente e na quarta coluna os valores dos espaçamentos interplanares d_{calc} obtidos pelo refinamento.

Para fazer o refinamento destes dados, usamos como ponto de partida o trabalho realizado por Kovacic et al [25], na qual ele associa aos ângulos de espalhamento os seus correspondentes índices de Miller. Fazendo a analogia com os dados encontrados para a amostra sinterizada, obtém-se os primeiros valores para a cela unitária, utilizando para isto a relação entre o inverso do quadrado do espaçamento interplanar d para uma cela monoclinica e os parâmetros de rede $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2\beta} \left[\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2\beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{hl \cos\beta}{ac \sin^2\beta} \right] \quad (6.1)$$

Com estes parâmetros iniciais, faz-se o refinamento dos dados usando dois programas : MILLER.FOR e REDECR.FOR. O refinamento é um procedimento iterativo e é

feito da seguinte maneira : os parâmetros iniciais para a cela unitária obtida irão gerar, através do programa MILLER.FOR, todos os ângulos de difração e seus correspondentes índices de Miller e espaçamentos interplanares. Esses dados são comparados com os dados experimentais. Com os índices de Miller gerados pelo programa MILLER.FOR, podemos associar índices de Miller aos ângulos de espaçamentos mais altos. Isto é muito importante pois quanto maior o ângulo de difração, maior a precisão no valor do espaçamento interplanar pois

$$\lambda = 2 \sin \theta \quad (6.2)$$

ou

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (6.3)$$

o que nos permite escrever que

$$\delta d = \frac{\lambda}{2\delta(\sin \theta)} \simeq \frac{\lambda}{\delta(2\theta)} \quad (6.4)$$

ou seja, quanto maior o ângulo 2θ de difração menor a variação do espaçamento interplanar d .

Nesta fase inicia-se uma nova fase do refinamento que consiste em utilizar o programa REDECR.FOR, na qual entramos com os índices de Miller experimentais comparados com os gerados pelo programa MILLER.FOR e os novos parâmetros obtidos para a cela unitária e calcula-se o desvio padrão entre os parâmetros iniciais e os refinados pelo programa. Este processo também é realizado iterativamente até que os desvios sejam minimizados.

Os espaçamentos interplanares d_{calc} calculados para os menores desvios observados são apresentados na quarta coluna da Tabela 6.1 e os valores encontrados para os parâmetros da cela unitária são apresentados na primeira linha da Tabela 6.2.

Como podemos observar da Tabela 6.2, os valores encontrados estão em excelente concordância com os encontrados por Kovacic et al [25], que estão mostradas na segunda linha da Tabela.

$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$	α	β	γ
7.88 Å	5.45 Å	4.17 Å	90°	91.7°	90°
7.81 Å	5.53 Å	4.20 Å	90°	90°	90°

Tabela 6.2: Parâmetros da cela unitária : na primeira linha os resultados obtidos experimentalmente e na segunda linha os resultados obtidos por Kovacic.

É importante ressaltar que a maior alteração, quando da exposição do material à altas temperaturas, é a perda de átomos de cloro, subprodutos da síntese, que se desligam da estrutura do material. Esta perda, associada ao rearranjo que ocorre com o aquecimento, que elimina as ligações cruzadas e melhora o grau de empacotamento das cadeias, são os responsáveis pelo aumento na cristalinidade do material.

6.2.2 PPP DOPADO COM FeCl₃

Analizando-se, por comparação com a amostra do PPP sinterizada com NH₄OH, observamos que houve uma grande diminuição na cristalinidade do PPP dopado com FeCl₃ à medida que a concentração de dopante utilizado na dopagem vai aumentando. Este fenômeno foi observado por Kuivalainen et al [48] para o PPP dopado com FeCl₃. Este comportamento também foi verificado com o Poliacetileno dopado com FeCl₃ [49].

Observando atentamente a evolução dos difratogramas em função do aumento da concentração de dopantes, notamos que para baixas concentrações de dopantes há um aumento na intensidade dos picos de difração. Isto pode ser creditado à lavagem que é feita com Nitrometano após a reação de dopagem. Esta lavagem é feita para retirar os átomos de Cloro que se desligam do átomo de Ferro e também retira os átomos de Cloro que estavam ligados na cadeia como subproduto da síntese do PPP. Considerando-se o difratograma mostrado na Figura 5.11.d do Capítulo 5 e utilizando-se a mesma técnica de refinamento da seção anterior, encontramos os parâmetros cristalográficos para a estrutura do polímero dopado na proporção de 0.5 mol de FeCl₃ para 1 mol de PPP, que estão mostradas na Tabela 6.3.

$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$	α	β	γ
7.77 Å	5.34 Å	4.65 Å	90°	94.4°	90°
7.81 Å	5.53 Å	4.20 Å	90°	90.0°	90°

Tabela 6.3: Parâmetros da cela unitária : na primeira linha os resultados obtidos experimentalmente para o PPP dopado na proporção molar [1 mol de PPP:0.500 mol de FeCl₃] e na segunda linha os resultados obtidos por Kovacic.

6.3 ESPALHAMENTO À BAIXO ÂNGULO

A morfologia proposta para os polímeros depende de como ele é obtido.No caso dos polímeros orgânicos conjugados, dois tipos de estruturas tem sido propostas : fibrilar e globular ou o conjunto das duas.

O espalhamento de raios-X à baixo ângulo nos permite "vizualizar" estruturas que estão entre 50 Å e 1000 Å.

A intensidade de espalhamento de raios-X por uma amostra qualquer é dada por

$$I(s) = n^2 \exp \left(-\frac{4\pi^2 s^2 R^2}{3} \right) = n^2 \exp \left(-\frac{4\pi^2 R^2}{3\lambda^2} \epsilon^2 \right) \tag{6.5}$$

onde $\vec{s}$ é o vetor de espalhamento, n é o número de centros de espalhamento, R é raio de giro dos centros de espalhamento, λ é o comprimento de onda da radiação utilizada e $\epsilon = 2\theta$ é o ângulo de espalhamento.A equação (6.5) pode ser reescrita na forma

$$\log I = \log n^2 - \frac{4\pi^2}{3\lambda^2} 0.4343 R^2 \epsilon^2 \tag{6.6}$$

Se $\log I$ é plotado como função de ϵ^2 , a curva obtida tende para uma linha reta cuja derivada é

$$\alpha = -\frac{4\pi^2}{3\lambda^2} 0.4343 R^2 \tag{6.7}$$

para pequenos valores de ϵ .Esta derivada dá o raio de giro R_g dos centros de espalhamento através da relação

$$R_g = 0.416 \lambda \sqrt{-\alpha} \quad (6.8)$$

onde R_g é dado em Å. Para a radiação de $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5405$ Å)

$$R_g = 0.644 \sqrt{-\alpha} \quad (6.9)$$

Desta forma, o raio de giro R_g é obtido através curva de $I(s)$ em função de ϵ^2 proporciona uma forma de visualizarmos as estruturas que formam um material. Na Figura 6.10 temos a curva da intensidade do vetor de espalhamento $I(s)$ em função do quadrado do ângulo de espalhamento ϵ^2 para a amostra de Poli-(para-fenileno) (PPP).

Figura 6.10: Curva da intensidade de espalhamento $I(s)$ em função do quadrado do ângulo de espalhamento ϵ^2 , para a amostra do Poli-(para-fenileno).

No cálculo do Raio de Giro, é suposto que as partículas são idênticas, na média, randomicamente orientadas e que a amostra utilizada possui uma densidade tal que a interação entre as várias partículas possa ser desprezada.

O valor encontrado foi de $R_g = 125 \text{ \AA}$. Dessa forma, a dimensão das estruturas encontradas é de cerca de $250 \text{ \AA}$, em média.

Dentre as possíveis estruturas do polímero condutor, a mais aceita é a fibrilar, semelhante à encontrada no Poliacetileno PA [51]. A análise por espalhamento à baixo ângulo da estrutura do PPP amorfo confirma esta proposição sobre a sua estrutura, que seria bastante semelhante ao PA, com as cadeias do polímero arranjadas de uma maneira desordenada dentro destas, mas sempre paralelas ao eixo da fibrilas. O valor encontrado para o raio de giro $R_g = 125 \text{ \AA}$ corresponde à metade do diâmetro destas fibrilas no espaço tridimensional, onde estas fibrilas, devido ao caráter isotrópico do sistema, podem emaranhar-se e formar as estruturas globulares que não podem ser visualizadas através do espalhamento de raios-X à baixo ângulo devido à sua grande dimensão. Entretanto, somente esta análise por espalhamento de raios-X é insuficiente pois o material pode conter outros tipos de estrutura.

Para solucionar este problema, a superfície do material foi analisada através de um microscópio eletrônico de varredura. Muitos tipos de estruturas foram encontradas mas estamos interessados apenas nas fibrilas, que ajudam a evidenciar o valor do Raio de Giro encontrado no espalhamento de raios-X à baixo ângulo. Na Figura 6.11 tem-se a micrografia mostrando as fibrilas no PPP.

Pela análise da imagem, notamos que estas fibrilas tem dimensões entre 200 e 400 $\text{\AA}$. Este valor encontrado, juntamente com o diâmetro das estruturas obtidas por espalhamento de raios-X, mostra que as fibrilas possuem, em média, $250 \text{ \AA}$.

Na Figura 6.11.b encontramos estruturas muito maiores, que são os aglomerados de fibrilas que formam as estruturas globulares. Estas estruturas são favorecidas durante o processo de polimerização, através do processo de fusão, e através do tratamento térmico realizado numa estufa à $150 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 dias.

Portanto, o PPP sintetizado pelo método de Kovacic consiste de fibrilas, com as cadeias no seu interior, e estruturas globulares, que são agrupamentos de fibrilas.

Figura 6.11: Micrografias da superfície do PPP, feito por um microscópio eletrônico de varredura, onde vemos (a) as fibrilas e as (b) estruturas globulares que aparecem durante a polimerização.

6.4 PARAMAGNETISMO ELETRÔNICO

6.4.1 PPP NÃO DOPADO

O paramagnetismo eletrônico é baseado na propriedade de certas substâncias (átomos, ions ou moléculas) magnetizarem-se no sentido de um campo magnético externo. Nestas substâncias, os momentos magnéticos dos eletrons estão orientados aleatoriamente. No instante em que é aplicado um campo $\vec{H}_0$ estacionário, os momentos magnéticos dos eletrons precessionam em torno deste campo com a frequência de Larmor $\omega_0 = g\beta H_0$. Na Figura 6.12 temos um esquema da orientação destes momentos magnéticos.

A magnetização total $\vec{M}$ será a soma das componentes dos momentos magnéticos

$$\vec{M} = \sum_n \vec{\mu}_m \quad (6.10)$$

A lei de Curie estabelece que a magnetização $\vec{M}$ de uma substância paramagnética é proporcional ao campo aplicado H_0 e inversamente proporcional à temperatura T

Figura 6.12: Orientação dos momentos magnéticos após a aplicação de um campo $\vec{H}_0$.

$$M = \frac{CH_0}{T} \quad (6.11)$$

onde C é uma constante característica da substância. Com algumas contas podemos mostrar que a lei de Curie pode ser escrita como

$$M = \frac{Ng^2\beta^2 H_0}{4kT} \quad (6.12)$$

A ressonância paramagnética do spin dos eletrons é uma técnica espectroscópica na qual um campo oscilante induz transições entre os níveis de energia de um sistema eletrônico paramagnético. Ao aplicarmos um campo $2\vec{H}_1 \cos \omega t$ perpendicular ao campo $\vec{H}_0$ estacionário iremos induzir transições entre os estados spinoidais quando a frequência do campo oscilante é ou está próxima da frequência de precessão do eletron. Assim, a ressonância será observada quando o campo magnético estacionário assume o valor

$$H_0 = H_{res} = \frac{\hbar\omega}{g\beta} \quad (6.13)$$

que é, neste caso, a condição básica de ressonância paramagnética eletrônica. As populações e as probabilidades de transição para um sistema de um eletron estão esquematizadas na Figura 6.13.

Para campos de altas frequências como os usados em Ressonância Paramagnética Eletrônica, a susceptibilidade pode ser escrita como

$$\chi = \chi' + i\chi'' \quad (6.14)$$

onde χ' representa a magnetização em fase (parte real) e χ'' representa a magnetização fora de fase (parte imaginária). Para um campo aplicado $2H_1 \cos \omega t$ será produzido um conjunto de momentos magnéticos

$$\vec{M} = 2\chi' H_1 \cos \omega t + 2\chi'' \sin \omega t \quad (6.15)$$

Por causa da fase retardada, a energia é absorvida do campo oscilante à razão $\mathbf{M} \cdot (d\mathbf{M}/dt)$, onde $\mathbf{H}$ é o campo aplicado e $\mathbf{M}$ o momento magnético induzido. Para este sistema, a potência absorvida P pode ser calculada como

Figura 6.13: Populações e probabilidades de transição para um sistema de um elétron. $W_{\pm}$ é a probabilidade de transição ; $n(\pm)$ é a população do nível indicado.

$$\begin{aligned}
 P &= \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \vec{M} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} dt \\
 &= -\frac{\omega}{2\pi} H_1^2 \int_0^{2\pi/\omega} 4\omega(\chi' \sin \omega t \cdot \cos \omega t + \chi'' \cos^2 \omega t) dt \\
 &= 2 \omega \chi'' H_1^2 \text{ ou } 4 \pi \nu \chi'' H_1^2
 \end{aligned} \tag{6.16}$$

Logo, a potência absorvida é uma função da parte imaginária da susceptibilidade e da frequência do campo oscilante. Com algumas contas [52], pode-se mostrar que

$$\chi'' = \chi_0 \left(\frac{\nu_0}{\Delta\nu} \right) \tag{6.17}$$

onde ν_0 é a frequência de ressonância e $\Delta\nu$ é a largura de linha.

O comportamento do espectrômetro em função do fator de qualidade Q da cavidade, da potência de microondas P , da largura da banda de detecção Δf dos circuitos é dado por [52]

$$\chi'' = \frac{1}{Q_0 \eta \pi} \left(\frac{\Delta f k T}{2 P_0} \right)^{1/2} \quad (6.18)$$

onde η é o fator de ocupação da cavidade. Considerando que o fator de qualidade Q independe da temperatura e que a largura de linha não varie com a temperatura (ou varie muito pouco !), podemos escrever que

$$\chi_1 \left(\frac{T_1}{P_1} \right)^{1/2} = \chi_2 \left(\frac{T_2}{P_2} \right)^{1/2} \quad (6.19)$$

Sabendo que a lei de Curie para a susceptibilidade de uma amostra paramagnética é dada por ($M = \chi H$)

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (6.20)$$

podemos escrever

$$\left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/2} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{1/2} \quad (6.21)$$

A intensidade da derivada do sinal I depende da potência de microondas P [53] de acordo com

$$I \propto \left(\frac{P}{1 + sP} \right)^{1/2} \quad (6.22)$$

onde s é um fator de saturação empírico. Como as medidas das concentrações dos radicais livres são feitas à níveis de potência tal que $sP \ll 1$, a equação (6.21) pode se escrita como

$$\frac{I_2}{I_1} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^{1/2} \quad (6.23)$$

ou seja, a relação (6.23), quando respeitada, indica que os eletrons desemparelhados obedecem a lei de Curie. Na Figura 6.14 temos o comportamento da susceptibilidade χ em função da temperatura T para uma amostra paramagnética.

Os espectros de RPE para a amostra não dopada, mostrados na seção 5.4 do capítulo anterior, apresentam um sinal de ressonância intenso tanto à temperatura ambiente ($\sim$

Figura 6.14: Comportamento da susceptibilidade χ em função da temperatura T .

296 K) como à baixa temperatura (~ 77 K). Os valores dos fatores g e das larguras de linha ΔH_{pp}^{PPP} dos eletrons desemparelhados da cadeia do PPP estão na Tabela 6.4.

Temperatura T	Fator g	ΔH_{pp}^{PPP} (Gauss)
296	2.0033 ± 0.0003	5.06 ± 0.06
77	2.0034 ± 0.0003	4.94 ± 0.06

Tabela 6.4: Valores obtidos, em função da temperatura T , para o fator g e a largura de linha ΔH_{pp}^{PPP} dos eletrons desemparelhados da cadeia do PPP.

Observando o comportamento da largura de linha ΔH_{pp}^{PPP} dos eletrons desemparelhados, notamos que ela varia muito pouco de uma temperatura $T_1 = 296$ K (temperatura ambiente) para uma temperatura $T_2 = 77$ K (temperatura do Nitrogênio), estando dentro da margem de erro. Considerando que o fator de qualidade Q da cavidade permanece inalterado e usando a relação (6.23), encontramos que

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_2}{P_1} = 0.26$$

fato este que nos permite concluir que os eletrons desemparelhados na cadeia do PPP tem

um comportamento de Curie. Sobre a pouca variação da largura de linha podemos afirmar que isto significa que a mobilidade destes eletrons é limitada, o que está em acordo com o baixo valor da mobilidade para o PPP não dopado mostrada no capítulo 3.

Além disso, o valor do fator g indica que estes radicais observados, cujos valores estão acima de $g = 2.0023$ do eletron livre, correspondem à eletrons π do sistema.

A origem destes eletrons é devido a existência de macrociclos ou defeitos estruturais criados na polimerização do PPP sintetizado pelo método de Kovacic et al [25]. Isto foi confirmado pelo trabalho realizado por Brown et al [40], na qual foi utilizada a técnica de Espectroscopia de Massa por Transformada de Fourier. Neste trabalho encontrou-se evidências bastante claras que garantem a existência de estruturas polinucleares na cadeia principal do PPP (Figura 6.15.a), assim como estruturas halogenadas ligadas nos anéis aromáticos (Figura 6.15.b).

Figura 6.15: Estruturas (a) polinuclear e (b) halogenada que podem encontradas na cadeia do PPP.

Além disso, a grande diferença entre as concentrações de spin existentes no PPP sintetizado pelo método de Kovacic et al [25] e Yamamoto et al [27] demonstra que existe um número bem maior de defeitos no PPP sintetizado pelo método de Kovacic, ou seja, ligações nas posições orto e meta aparecem durante o processo de polimerização. Este defeitos foram sugeridos pioneiramente por Nechtschein [17]. Na Figura 6.16 temos um esquema destes defeitos.

Como a mobilidade é limitada, não temos excitação térmica destes eletrons desemparelhados e torna-se difícil explicar o mecanismo de condução pelo modelo de bandas sação de spins dos portadores de carga e pode ser entendido como o modelo de polarons

Figura 6.16: Defeitos que produzem eletrons desemparelhados na cadeia do PPP.

sação de spins dos portadores de carga e pode ser entendido como o modelo de polarons e bipolarons no PPP, ou seja, o modelo proposto por Rice [20] e Su, Schrieffer e Heeger [21] para explicar o mecanismo de condução nos polímeros orgânicos conjugados.

6.4.2 PPP DOPADO COM FeCl₃

A primeira característica que observa-se na análise dos espectros de RPE para as amostras de PPP dopadas com FeCl₃ é a variação da largura de linha ΔH_{pp}^{PPP} da cadeia em função da temperatura da amostra. Na Tabela 6.5 estão mostradas as larguras de linha para o sinal da cadeia de PPP nas duas temperaturas medidas (77 K e 300 K).

Concentração de Dopantes	$\Delta H_{pp}^{PPP} (Gauss)$	
	$T = 77 K$	$T = 300 K$
[1:0.500]	4.75	4.00
[1:1.000]	5.00	4.00
[1:1.500]	5.25	4.00
[1:2.000]	5.75	4.00

Tabela 6.5: Larguras de linha ΔH_{pp}^{PPP} referente ao sinal da cadeia do PPP nas amostras dopadas com FeCl₃. Os espectros foram obtidos à temperatura de 77 K e 300 K.

Da Tabela 6.5 podemos observar que a largura de linha ΔH_{pp}^{PPP} dos eletrons desemparelhados na cadeia do PPP partem de um valor único (4 Gauss) e alargam-se tanto mais quanto maior a concentração de FeCl₃ usado na dopagem. Este resultado decorre do fato de que, à medida que abaixamos a temperatura, a população de spins no nível inferior

n_- (Figura 6.13) cresce, o que provoca um aumento do campo médio local provocado pelas impurezas paramagnéticas. Isto provoca um aumento nas interações de dipolo entre as impurezas paramagnéticas e os elétrons desemparelhados dos radicais, produzindo um alargamento da largura de linha tanto maior quanto maior for a concentração de impurezas paramagnéticas, que no caso do PPP é o Ferro usado na dopagem. O fato delas convergirem para um valor único (4 Gauss) à temperatura ambiente (23°C) significa que as interações de dipolo são fracas e que os estados magnéticos no gap tornam-se não magnéticos pela transferência de carga, resultando num decréscimo dos centros paramagnéticos. O fato da largura de linha ser mais estreita que no PPP não dopado deve-se a interação das impurezas paramagnéticas com os defeitos criados durante o processo de polimerização [54, 55], o que provoca uma diminuição na concentração de spins dos elétrons desemparelhados, fato este que ocorre no Poliacetileno.

Na seção anterior mostrou-se que a largura de linha ΔH_{pp}^{PPP} está relacionada com o surgimento de defeitos estruturais que surgem durante o processo de polimerização do material [17, 28, 56], resultando numa independência da largura de linha ΔH_{pp}^{PPP} com a temperatura. No caso do PPP dopado com FeCl_3 , podemos observar na Tabela 6.5 que a largura de linha cresce com o decréscimo da temperatura, situação característica de spins móveis. Esta interpretação está de acordo com a formação de polarons e bipolarons na cadeia do PPP, provocado pela ação dos dopantes [22]. Na Figura 6.17 temos um esquema mostrando a formação dos polarons e bipolarons na cadeia do PPP.

Na Tabela 6.6 tem-se a largura de linha $\Delta H_{pp}^{\text{Fe}^{3+}}$ e o fator g do elétron, determinados a partir dos sinais relativos ao Ferro para o PPP dopado com concentrações [1:0.062], [1:0.500], [1:1.000], [1:1.500] e [1:2000].

Pelo valor do fator g obtido, maior que o fator g do elétron livre, vemos que os elétrons desemparelhados são elétrons π , sugerindo que o aumento dos elétrons desemparelhados, demonstrados pelo alargamento da largura de linha do sinal da cadeia, é originário do sistema π do Benzeno, o que pode indicar não uma ligação entre os átomos de Carbono e de Ferro, mas sim a formação de um complexo organometálico. Isto significa que os átomos de Carbono e de Ferro não ligam-se diretamente mas interagem entre si através da nuvem eletrônica formada pelos seus elétrons mais externos.

Outra forte evidência sobre a formação dos polarons, num primeiro momento, e depois

Figura 6.17: Polarons e Bipolarons na cadeia do PPP dopado tanto com doadores (tipo n) como aceptadores de eletrons (tipo p).

Concentração	Fator g	$\Delta H_{pp}^{Fe^{3+}} (Gauss)$
[1:0.062]	2.003	860
[1:0.500]	2.003	1180
[1:1.000]	2.003	1120
[1:1.500]	2.003	1090
[1:2.000]	2.003	1120

Tabela 6.6: Fator g do eletrn, larguras de linha $\Delta H_{pp}^{Fe^{3+}}$ referente ao sinal do Ferro nas amostras dopadas com $FeCl_3$, temperatura ambiente (300 K).

dos bipolarons, com o aumento da concentrao de dopantes, o forte aumento inicial da concentrao de spins, demonstrado pelo aumento na intensidade do sinal, e depois o decaimento, que deve ser creditado ao surgimento de bipolarons na cadeia, defeitos estes que no possuem spin, conforme visto na Figura 6.17. Na Figura 6.18 temos a dependncia da Intensidade do sinal (em valores arbitrrios) da cadeia do PPP em funo da concentrao de dopantes utilizada. Na Figura 6.19 mostrada a variao da Intensidade do sinal do Fe^{3+} em funo da concentrao de dopantes utilizada. Como podemos observar, o mesmo fenmeno ocorre para o Ferro e o decrscimo na intensidade do sinal, que est relacionado com a concentrao de spins n_s , devido combinao dos eletrns na cadeia para dar origem aos bipolarons, o que tambm provoca um decrscimo na concentrao de spins n_s .

Figura 6.18: Intensidade do sinal (em valores arbitrários) da cadeia do PPP em função da concentração de dopantes utilizada.

Figura 6.19: Intensidade do sinal (em valores arbitrários) do Fe^{3+} em função da concentração de dopantes utilizada.

Capítulo 7

FRACTAIS EM POLÍMEROS

7.1 IRREGULARIDADES DE SUPERFÍCIE

Irregularidades na superfície de sólidos é uma propriedade da matéria que tem recebido pouca atenção por parte dos pesquisadores que estudam as propriedades dos sólidos, muito embora seja um fator importante em fenômenos como a absorção e difusão de elementos químicos num sólido, crescimento de cristais, interação entre átomos de uma proteína, etc...

De uma maneira geral, as superfícies quimicamente ativas são consideradas como entidades macromoleculares bidimensionais, ou seja, arranjos planares de átomos ou moléculas. Entretanto, existem muitos casos (os sólidos amorfos são o melhor exemplo) em que as superfícies são reconhecidas como sendo tão irregulares que conceitos geométricos elementares, baseados na geometria euclidiana, perdem o significado.

O aparecimento da geometria de fractais, como proposta por Mandelbrot [57] proporcionou uma maneira muito boa de explicar as irregularidades na superfície de um sólido.

7.2 CONCEITO DE DIMENSÃO FRACTAL

A ligação entre irregularidades de uma superfície e a dimensão fractal [57] pode ser assim explicada : no espaço bidimensional, considere um quadrado e determine o número mínimo

de discos de raio r que podem ser colocados dentro do quadrado. Como função de r , o número $N(r)$ de discos cresce à medida que r decresce, aproximando-se de $(\pi r^2)^{-1}$ de r tende à zero.

Se o mesmo raciocínio for feito para um cubo, o número $N(r)$ de esferas que podem ser colocadas no cubo cresce se r decresce, tendendo à $(\frac{4\pi}{3}r^3)^{-1}$ se r tende à zero.

Assim, existem subconjuntos do cubo para o qual tais inclusões de esferas tem um comportamento de r^{-D} em função de $N(r)$, com $2 < D < 3$. Logo, é normal atribuir uma dimensão D para estes subconjuntos, chamada de *dimensão Fractal* D .

Este tipo de consideração caracteriza a irregularidade de uma superfície. Na Figura 7.1 temos os diferentes tipos de irregularidade, também chamada de desordem, de uma superfície.

Para ver com $D > 2$ aparece, vamos olhar para a superfície planar de 7.1.a e vamos colocá-la dentro de um quadrado de lado ϵ , com na Figura 7.2.a. Os desvios da planaridade implica num número $N(r)$ que é maior do que o do quadrado com a linha reta, como vemos na Figura 7.2.b.

Logo, das informações sobre a forma da superfície em função de $N(r)$, a quantidade

$$D = -\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\log N(r)}{\log r} \quad (7.1)$$

extrai a irregularidade intrínseca de uma entidade e é chamada de dimensão fractal. Os valores $D_{Top} = 2$ e $D_{Top} = 3$ caracterizam as dimensões topológicas de superfícies bi e tridimensionais respectivamente. A diferença $D - D_{Top}$ dá o grau de desordem do sistema. Quanto maior a diferença, maior a desordem.

Sobre o que foi dito, algumas observações devem ser feitas :

1. A definição (8.1) não é restrito à superfícies e pode ser aplicada num subconjunto de espaço tridimensional. A construção de objetos não inteiros, chamados fractais, são objetos semelhantes a curva de Koch da Figura 7.3. De uma maneira geral, $1 < D < 2$ e $2 < D < 3$ podem ser consideradas curvas e superfícies, respectivamente.
2. Da definição (8.1) pode-se dizer que existe uma constante C tal que

Figura 7.1: Diferentes tipos de desordem : (a) Sem desordem, (b) desordem fraca, (c) desordem forte anisotrópica e (d) desordem forte isotrópica.

Figura 7.2: Contagem dos quadrados não vazios para (a) uma linha reta e (b) uma curva irregular.

Figura 7.3: (a) Curva de Koch e (b) construção da curva de Koch mostrando a autosimilaridade.

$$N(r) \sim C r^{-D} \quad (7.2)$$

para r tendendo à zero. Para r tendendo à zero, C é igual à $(\frac{1}{2})L$, $(\pi)^{-1}A$ e $(\frac{3}{4\pi})^{-1}V$, onde L , A e V são, respectivamente, comprimento, área e volume de uma linha, superfície e sólido.

3. D é uma característica global de uma superfície. Entretanto, é baseado numa sondagem local de uma superfície. Um exemplo disto é que pode-se trocar esferas de tamanho r por entidades de extensão linear r para preencher um cubo unitário e $N(r)$ cresce com r^{-3} se r tende à zero. Assim, D mede a irregularidade por comparação com uma forma fixa mas o resultado independe da forma do material escolhido para preenchê-la.

7.3 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Para o estudo das propriedades fractais da superfície do PPP usou-se o difratograma do PPP seco numa estufa comum à 150°C durante 12 horas, apresentado na seção 5.2 do capítulo 5. Esta amostra foi posteriormente pastilhada para obter os dados do espalhamento de raios-X à baixo ângulo. Na Figura 7.4 temos um gráfico da intensidade de espalhamento I em função do vetor de espalhamento q , onde $q = 2\pi s$.

Figura 7.4: Intensidade de espalhamento I em função do vetor de espalhamento q .

7.4 DISCUSSÃO

Como podemos observar do difratograma, o PPP é um material bastante amorfo, o que indica a possibilidade de haver bastante irregularidade na superfície do material pastilhado.

Através do espalhamento de raios-X à baixo ângulo, as informações sobre a estrutura da superfície do PPP podem ser obtidas através da intensidade de espalhamento $I(q)$ na região de Porod [39], onde $q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ é o vetor de espalhamento com ângulo de espalhamento θ e comprimento de onda λ .

Nesta região, a intensidade de espalhamento $I(q)$ decresce rapidamente com q na forma conhecida como lei de Porod [39]

$$I(q) \simeq q^{-4} \quad (7.3)$$

A relação proposta em (8.3) pode ser escrita de uma forma mais conveniente para se calcular a dimensão fractal com

$$I(q) \simeq q^{-(2d-D)} \quad (7.4)$$

onde d é a dimensão euclidiana do material. Desde que $2 < D < 3$, o expoente α da lei de espalhamento

$$I(q) \simeq q^{-\alpha} \quad (7.5)$$

assume um valor entre 3 e 4 para uma material tridimensional $d = 3$.

Para o caso do PPP, o valor encontrado foi $\alpha = 3.58$, o que dá uma dimensão fractal $D = 2.42$.

Isto vem à confirmar a natureza irregular e, consequentemente, fractal da superfície do PPP pois, se sua superfície fosse cheia o valor esperado seria $D = 3$.

Como a diferença $D - d = D - D_{Top}$ é grande, a superfície é bastante irregular.

Uma boa maneira de visualizarmos isto foi feita através de uma micrografia eletrônica de varredura da superfície do PPP, mostrada na Figura 7.5.

Como pode-se observar, a superfície do PPP é bastante irregular.

Uma boa maneira de vizualizarmos isto foi feita através de uma micrografia eletrônica de varredura da superfície do PPP, mostrada na Figura 7.5.

Figura 7.5: Micrografia eletrônica da superfície do PPP pastilhado.

Capítulo 8

RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

8.1 INTRODUÇÃO

Esta não é uma técnica muito usual e está sendo utilizada, pelo que é do nosso conhecimento, pela primeira vez para a análise do PPP. Por essa razão, resolvemos abordá-la com um pouco mais de detalhes a fim de facilitar a compreensão dos resultados.

8.2 ESPECTROSCOPIA POR RMN

Quando certos tipos de núcleos protonados, como ^{13}C e ^{19}F , são colocados em campos magnéticos externos fortes, eles podem absorver radiação eletromagnética numa determinada faixa de radio-frequência. Tais núcleos são chamados de spins ativos e podem entrar em ressonância. As frequências nas quais estes núcleos entram em ressonância podem ser detectadas e registrados por instrumentos chamados de espectrômetros de RMN.

Para explicar o fenômeno de RMN devemos olhar para a natureza de um núcleo spin ativo como se ele fosse um proton. Assim, como o núcleo tem uma carga elétrica associada, ele comporta-se como se estivesse girando em torno de um eixo, como é ilustrado na Figura 8.1. Neste caso, partículas carregadas em rotação geram um campo magnético em torno dele de modo que podemos considerá-los como pequenos magnetos rotacionando. Na da, ele comporta-se como se estivesse girando em torno de um eixo, como é ilustrado na

quando sob a ação de um campo magnético externo forte B_0 , eles se orientam na direção do campo magnético. Ao contrário da agulha de uma bússola, estes núcleos spin ativos podem orientar-se em mais de uma direção.

Figura 8.1: Spins nucleares.

Para os protons, existem duas maneiras de alinhamento : um na direção paralela ao campo e outra antiparalela (Figura 8.1). As duas orientações de nosso exemplo são conhecidas com estados α e β do spin e estes estados diferem muito pouco na energia.

Esta diferença pode ser determinada aplicando-se uma radiação com frequência de rádio, que permite aos spins mudarem de estado (Figura 8.2).

Figura 8.2: Descrição energética para o efeito da RMN.

Uma observação fundamental sobre o fenômeno de RMN é que a diferença de energia ΔE entre os estados de spin é diretamente proporcional à amplitude do campo magnético

externo aplicado. Desta observação podemos determinar uma equação bastante simples que governa o fenômeno de RMN. De acordo com a lei de Planck

$$\Delta E = h\nu \tag{8.1}$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência do campo magnético externo $\vec{B}_0$ aplicado. Assim,

$$\Delta \propto B_0$$

$$h\nu \propto B_0$$

$$\nu \propto B_0$$

ou seja, a frequência de ressonância ν é diretamente proporcional à amplitude do campo magnético externo. A constante de proporcionalidade é $\gamma/2\pi$, onde γ é a razão giro-magnética do núcleo. Esta constante é precisamente uma medida da intensidade do campo magnético do núcleo. Então

$$\nu = \frac{\gamma}{2\pi} B_0 \tag{8.2}$$

A frequência ν é geralmente conhecida com frequência de Larmor ω_0 .

Para um dado campo magnético, núcleos de diferentes spin ativos possuem diferentes frequências de Larmor. Na Tabela 8.1, listamos alguns núcleos de spin ativos com suas diferentes frequências de Larmor e outras propriedades magnéticas. A amplitude do campo magnético ao qual eles se referem é 2348 Tesla (23480 Gauss).

NÚCLEO	¹ H	² H	¹³ C	¹⁹ F	³¹ P
Freq. de Larmor / MHz	100	15.3	25.1	94.1	40.5
Sensibilidade	1	1.5x10 ⁻⁶	1.8x10 ⁻⁴	0.83	0.07
Spin I	1/2	1	1/2	1/2	1/2
Abundância	99.985	0.0015	1.1	100	100

Tabela 8.1: Parâmetros de ressonâncias para vários núcleos de spins ativos.

Pode ser surpreendente que precisemos de campos magnéticos externos intensos aplicados para observar o fenômeno de RMN. Porque não podemos usar o campo magnético da Terra ?

A resposta é encontrada através da distribuição de Boltzmann, uma expressão que relaciona as diferentes populações dos níveis de energia dos estados de spin. A forma desta equação matemática é

$$\frac{N_2}{N_1} = 1 - \frac{\Delta E}{KT} \quad (8.3)$$

onde N_2 e N_1 são as populações dos níveis maiores e menores de energia (estados de spin da RMN). A diferença de energia ΔE entre os estados α e β é pequena, de modo que $\Delta E/KT$ também é pequena. Assim, N_2/N_1 está perto da unidade ou seja, existe somente uma pequena diferença de população entre os estados de spin em favor de N_1 . Se olharmos para a Figura 8.2, podemos verificar que é possível aumentar a diferença de população aumentando ΔE . Isto significa que precisamos aumentar B_0 . Assim, quanto maior for a diferença de população, podemos obter sinais cada vez mais intensos na RMN e para tanto precisamos de campos cada vez mais intensos.

A Tabela 8.1 mostra os elementos que possuem núcleos de spins ativos. De fato, somente núcleos que tem número quântico de spin I diferente de zero podem ser spins ativos. Enquanto o Carbono 13 tem um número quântico de spin $1/2$ e é spin ativo, o Carbono 12, que é mais abundante (98.8%) tem um número quântico de spin zero e não é spin ativo. Se porventura o Carbono 12 fosse spin ativo, o espectro de RMN de compostos orgânicos seriam extremamente complexos de serem obtidos.

Muitos elementos possuem isótopos spins ativos ; nas referências [58] e [59] podemos encontrar uma tabela periódica de núcleos de spins ativos. Um ponto a ressaltar é sobre os números quânticos de spin ; podemos considerá-los como sendo uma medida de quantas são as maneiras diferentes em que os magnetos nucleares podem alinhar-se num campo magnético externo. A relação é dada pela expressão $(2I+1)$ onde I , o número quântico de spin, pode ter valores inteiros e semi inteiros ($1/2$, 1 , $3/2$, etc.). Para o proton com $I=1/2$ teremos dois estados de spin. Para o deutério ^2H , $I=1$ e teremos 3 estados de spin ou formas de alinhamentos num campo magnético.

8.2.1 PARÂMETROS DE RMN

Na seção anterior vimos que um núcleo spin ativo, quando colocado num campo magnético externo B_0 , pode entrar em ressonância com ondas de rádio frequência equivalente à sua frequência de Larmor. Entretanto, numa molécula, o átomo de Carbono pode estar ligado à outros átomos de Carbono, Hidrogênio ou outros elementos. Os elementos nestas ligações influenciam o campo magnético local ao redor do núcleo de tal maneira que a amplitude do campo resultante é alterada. Assim, as frequências de Larmor destes núcleos serão diferentes das dos núcleos isolados.

Elétrons, tanto de orbitais ligados com anti-ligados, *blindam* o núcleo dos efeitos de B_0 . Isto ocorre porque os elétrons numa molécula são responsáveis por pequenos campos magnéticos que se opõem ao campo externo B_0 . A amplitude destes pequenos campos irá variar com a densidade de elétrons num determinado núcleo, que depende da estrutura molecular. Assim, núcleos quimicamente diferentes serão *blindados* de modos diferentes e portanto entram em ressonância em diferentes frequências. Na prática, eles serão vistos como diferentes conjuntos de absorção num espectro de RMN correspondendo aos diferentes núcleos de spins ativos. É muito difícil medir frequências absolutas na espectroscopia de RMN mas é fácil, experimentalmente, medir diferenças de frequência entre as ressonâncias. Consequentemente, as posições destas ressonâncias no espectro são medidas em relação ao seu *desvio* para um padrão adicionado à amostra. O padrão mais utilizado para a ressonância do ^1H e ^{13}C é tetrametil de silício (TMS), cujas ressonâncias dos protons e carbonos são altamente blindados e geralmente definidos como ponto zero do espectro (Figura 8.3). Assim, o conjunto de ressonâncias são ditas com tendo *desvios químicos* em relação ao padrão TMS.

O TMS é um padrão importante para a espectroscopia de RMN do proton e Carbono ^{13}C por um grande número de razões. Não só os 12 protons e os quatro carbonos são altamente blindados mas também porque o material é extremamente volátil, podendo ser misturado em pequenas quantidades e ser posteriormente removido, caso se deseje reutilizar a amostra, pois o TMS não interage com as amostras.

As amplitudes dos desvios químicos são da ordem de partes por milhão da frequência de

Figura 8.3: Relações entre desvios químicos, frequência, campo magnético e blindagem num espectro de RMN.

operação. Para os prótons, a faixa é de 10 ppm enquanto para o Carbono 13 é da ordem de 200 ppm. Outros núcleos podem situar-se em faixas mais altas dependendo do meio químico. Na prática, podemos definir uma escala de desvio químico onde o desvio químico é dado por δ , em termos de uma razão de diferenças de frequência entre a ressonância e a do TMS, e a frequência de operação. A equação (9.4) é a definição exata de escala de δ .

$$\delta = \frac{(\nu_R - \nu_{TMS}) \cdot 10^6}{\nu_{\text{espectrometro}}} \tag{8.4}$$

onde ν_R é a frequência de ressonância do núcleo em questão, ν_{TMS} é a frequência de ressonância do TMS e $\nu_{\text{espectrometro}}$ é a frequência de operação em MHz.

Por definição, o TMS ressona em $\delta=0$ (para prótons e Carbono 13) e todas as outras ressonâncias aparecem à esquerda do TMS no espectro de RMN (Figura 8.3).

Na equação (9.4) vimos que δ é adimensional assim como ele é uma razão do desvio da frequência de Larmor provocado pela frequência de operação. Uma ressonância típica pode ocorrer em 180 Hz abaixo da do TMS. Se a frequência de operação é 60 MHz, então

$$\delta = \frac{180 \text{ Hz}}{60 \cdot 10^6 \text{ Hz}} 10^6 = 3.0 \text{ ppm} \tag{8.5}$$

Assim, a razão de frequência de 3.0×10^{-6} é multiplicada por 10^6 para dar um número

inteiro e é tido como tendo unidade de partes por milhão (ppm).

8.2.2 DESVIO QUÍMICO

Veremos agora alguns fatores que influenciam a blindagem em torno dos protons e Carbono 13 e que alteram seus desvios químicos.Iremos considerar três fatores :

- Substituição e hibridização.
- Efeitos indutivos e isoméricos.
- Ligações de Hidrogênio.

Na RMN protônica, a substituição de um proton por um carbono causa uma desblindagem ou seja, os protons restantes ressonam em um campo mais baixo.Na Tabela 8.2 temos um exemplo desta situação.

	R-CH ₃	R-CH ₂ -R	(R) ₂ CHR
δ ppm	0.95	1.2	1.5

Tabela 8.2: Desvios Químicos para diferentes radicais.

	δ _H (ppm) C-H	δ _C (ppm) C-H
Alquil (sp ³)	1-4	10-50
Alqueno (sp ²)	5-7	100-150
Aromático (sp ²)	7-9	100-150
Carbonila (sp ²)	8-10	150-200
Alquino (sp)	3	50-80

Tabela 8.3: Desvios químicos para a ressonância por ¹³C e ¹H.

Já o Carbono 13 sofre a influência dos híbridos *sp*³, *sp*² ou *sp* nas suas posições ressonância, como vemos na Tabela 8.3.

Para explicar qual é a influência destas variações nos desvios químicos para núcleos de Hidrogênio e Carbono hibridizados de maneiras diferentes, teremos de introduzir a idéia de *anisotropia* na ligações químicas. Este termo significa que a densidade de eletrons nao é a mesma em todas as direções. Se a densidade é diferente nas diferentes direções, a blindagem associada à estes eletrons varia em torno das ligações. A Figura 8.4 mostra um efeito anisotrópico associado com as ligações π .

Figura 8.4: Anisotropia da blindagem nos sistema π -ligados

A presença das ligações π nos sistemas híbridos sp^2 , tal como os alquenos e carbonilas, produz um cone de blindagem acima e abaixo do plano das ligações, enquanto estes núcleos (protons e carbono 13) que estão no plano das ligações, são altamente desblindados e desta maneira tem-se desvios químicos com a consequente queda nos campos dos núcleos em todas as ligações saturadas.

Os efeitos são mais acentuados para os protons aromáticos porque os eletrons π dos anéis aromáticos, quando sob o efeito de um campo externo B_0 , circulam em torno do anel. Este efeito, conhecido como corrente do anel, produz um campo secundário (ou induzido) oposto ao campo externo, diminuindo o valor do campo na região dos núcleos. Tais protons são altamente desblindados.

Para protons de alquinos (híbridos sp), os efeitos anisotrópicos são tais que para núcle-

os blindados que estão na direção do eixo da ligação tripla (Figura 8.5) e também para os átomos de carbono nos compostos carbonílicos e protons de aldeídos não existe somente a anisotropia das ligações π à considerar mas também os efeitos indutivos e mesoméricos.

Efeitos eletrônicos que alteram a polaridade das ligações também causam desvios químicos;a remoção de eletrons produz uma desblindagem, como vemos na Tabela 8.4.Nos alidos metílicos, o crescimento da eletronegatividade do halogênio quando trocamos o Iodo pelo Cloro, por exemplo, produz um crescimento na polaridade da ligação Carbono-Halogênio, com eletrons migrando para o Carbono.Tal situação também provoca uma desblindagem e aumenta o desvio químico.

Estrutura	δ_H	δ_C
CH ₃ -I	2.3	-20.3
CH ₃ -Br	2.7	8.9
CH ₃ -Cl	3.0	23.8
CH ₃ -F	4.5	74.1
-CHO	8-10	200
CONH ₂	váriavel	172
COCH=CH ₂	5-7	194

Tabela 8.4: Desvios Químicos para RMN por ¹H e ¹³C.

Assim, tanto as ressonâncias do proton como do Carbono 13 são desblindadas (Figura 8.5).De maneira análoga, os efeitos mesoméricos influenciam a posição de ressonância do Carbono 13 dos compostos carbonílicos para padrões de ressonância dos aldeídos, da ordem de δ =200 ppm.A Figura 8.5 mostra as formas canônicas criadas nos compostos carbonílicos.

O terceiro fator que influencia os desvios químicos, as ligações de Hidrogênio, causam a ressonância de hidroxilas em alcoois e ácidos carboxílicos e a ressonância do proton das aminas e amidas.A Tabela 8.5 mostra alguns valores disto mas é importante salientar que todos estes desvios químicos estão propensos à grandes variações que dependem da concentração e da temperatura.

Existem outros fatores que afetam os desvios químicos mas iremos nos deter a estes, que já ajudam a explicar uma parte dos efeitos de estrutura nas variações dos desvios

Figura 8.5: Efeitos indutivos e mesoméricos em estruturas.

		δ_H ppm
Protons de Ácidos Carboxílico	$-\text{CO}_2\text{H}$	10-13
Protons do Alcool Hidroxílico	$-\text{OH}$	3-7
Protons de Aminas e Amidas	$-\text{NH}$	2-5

Tabela 8.5: Desvio Químico por RMN de ^1H e ^{13}C .

químicos.

8.3 ESPECTROSCOPIA DE ALTA RESOLUÇÃO

Espectro de Alta Resolução significa encontrar-se uma quantidade maior de informações acerca do material estudado. Como vimos na seção anterior, a espectroscopia por RMN nos permite medir pequenas diferenças de energia que refletem pequenas diferenças na estrutura molecular do material estudado. Na espectroscopia por Alta Resolução, separação de linhas menores que 0.1 Hz podem ser medidas e isto corresponde à diferenças de energia de 10^{-13} Joule/mol. Até recentemente, a espectroscopia de Alta Resolução estava restrita às amostras líquida. As substâncias sólidas deviam ser estudadas através da diluição em solventes apropriados. No entanto, existem três razões práticas importantes que impedem a obtenção de espectros de Alta Resolução em sólidos através da Transformada de Fourier : normalmente, as linhas de RMN são bastante alargadas por interações dipolares magnéticas (homo e heteronucleares) e quadrupolares (para $I > \frac{1}{2}$), elevando as larguras de linha em frequências que vão de dezenas de KHz até alguns MHz. Além disso, temos o deslocamento químico anisotrópico, que leva à um complexo alargamento de linha (na faixa de KHz), mesmo quando os alargamentos dipolares e quadrupolares estão eliminados. Estas três tipos de interações anisotrópicas estão presentes nos líquidos mas são eliminados pelo rápido movimento Browniano das moléculas.

A técnica de eliminar estes problemas pela solubilização dos sólidos prevê uma séria limitação para um grande número de problemas físicos e químicos. Existem substâncias que são pouco solúveis ou mesmo insolúveis. Geralmente, amostras que existem somente na fase sólida, alteram-se bastante pelo processo de dissolução. Mesmo que consiga-se dissolver o material, existe a possibilidade de que as interações soluto-solvente alterem a estrutura molecular do material, alterando o espectro de RMN. Um outro fator é que tanto os físicos como os químicos estão interessados nas propriedades típicas dos sólidos, tais como a estrutura e a mobilidade em polímeros e cristais. Portanto, o desenvolvimento de métodos para eliminar os problemas que limitam a observação de espectros de Alta Resolução nos sólidos são de vital importância.

Atualmente, o aprimoramento instrumental permitiu a diminuição do alargamento de linha, que é muito pequena quando comparada com o alargamentos devido à fenômenos físicos. Finalmente, em sólidos, os núcleos atômicos apresentam tempos de relaxação spin-rede muito longos, particularmente os chamados de **raros** (^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P , etc.). onde o fator giromagnético γ é pequeno e a abundância natural muito baixa. Deste modo, os experimentos exigem longos tempos de repetição, de modo a não saturar os núcleos, resultando em baixa sensibilidade pois o tempo de medição é muito longo. Nos últimos anos, muitos esforços foram realizados para superar estes obstáculos. A combinação de diferentes métodos produziram excelentes resultados, ao ponto dos espectros de Alta Resolução dos sólidos serem comparáveis ao dos líquidos.

8.3.1 INTERAÇÕES ANISOTRÓPICAS

1. **INTERAÇÃO DIPOLAR** - A frequência de ressonância de um núcleo depende do campo magnético local total no sítio nuclear. Se além do campo magnético externo aplicado H_0 o núcleo 1 experimentar um campo magnético local H_{loc} produzido pelo momento magnético nuclear μ do núcleo 2 situado a uma distância r_{12} , a frequência de ressonância será dependente da magnitude de H_{loc} , conforme vemos na Figura 8.6. Este, por sua vez, depende de r_{12} , do ângulo θ_{12} entre o vetor internuclear e o campo externo e do momento magnético μ , na forma

$$H_{loc} \sim \frac{\mu}{r_{12}^3} (3 \cos^2 \theta_{12} - 1) \quad (8.6)$$

Muitos pares de núcleos interagindo entre si estão simultaneamente presentes em um sólido e isto implica em um espalhamento das frequências de ressonância, ou seja, um alargamento na linha espectral.

2. **ANISOTROPIA DO DESLOCAMENTO QUÍMICO** - O deslocamento químico é causado pelas interações entre um núcleo com os elétrons e dos elétrons com o campo magnético externo. O campo externo induz, via polarização eletrônica

Figura 8.6: Campo magnético local no núcleo 1 produzido pelo núcleo 2.

e circulação, um campo magnético local secundário que pode opor-se ou somar a H_0 e blindar magneticamente o núcleo, deslocando suas frequências de ressonância. Devido à natureza espacialmente anisotrópica da distribuição dos elétrons em moléculas, especialmente em ligações múltiplas, esta blindagem também é anisotrópica. Numa amostra em pó, cada grupo molecular está orientado em qualquer direção possível em relação ao campo externo. Como resultado, será observada uma linha de ressonância larga.

3. **INTERAÇÃO QUADRUPOULAR** - As interações quadrupolares estão presentes somente quando os núcleos com spins $I > \frac{1}{2}$ estão presentes. Tais núcleos possuem distribuição assimétrica de cargas elétricas e interagem com os gradientes de campo elétrico presentes na amostra, resultando no alargamento da linha de ressonância.

Podemos concluir um fato comum às três interações anisotrópicas : como todas elas dependem do fator $(1 - \cos^2 \theta_{12})$, onde, para cada uma delas temos diferentes significados

para θ . São eles :

- . Interação dipolar : ângulo entre o vetor internuclear r_{12} e H_0 .
- . Anisotropia de deslocamento químico : ângulo entre o eixo z do sistema de eixos principais do tensor que representa a interação e H_0 .
- . Interação quadrupolar : ângulo entre o eixo z do sistema de eixos principais do tensor que representa a interação e H_0 .

Outro problema está relacionado com o longo tempo de relaxação spin-rede e a baixa intensidade do sinal. Após uma perturbação (pulso $\frac{\pi}{2}$, por exemplo), a magnetização nuclear retorna exponencialmente ao equilíbrio, ao longo de H_0 , com um tempo de relaxação característico denominado de tempo de relaxação spin-rede T_1 . Para medirmos o sinal de RMN com a máxima magnetização nuclear em experimentos repetitivos, é necessário esperar aproximadamente $5 T_1$ entre cada aquisição. O extraordinário sucesso da técnica de RMN por Transformada de Fourier (RMN pulsada) se deve à obtenção de sinais de RMN com alta relação sinal/ruído. Isto se deve ao fato de que, nesta técnica, o sinal de RMN é frequentemente produzido, medido e mediado. Logo, quanto menor for T_1 , maior será o ganho na relação, para um tempo de medida fixo.

Nos líquidos, o movimento molecular produz um intenso ruído magnético que contribui para a relaxação spin-rede, diminuindo T_1 . Em experimentos com ^{13}C em líquidos, os tempos de repetição das medidas estão situados na faixa de segundos. Infelizmente, longos T_1 são comuns em sólidos devido à baixa mobilidade molecular, necessitando uma quantidade de tempo de medição maior, o que produzirá uma quantidade menor de dados. Consequentemente, um experimento de ^{13}C em sólidos não poderá ser realizado por técnicas de RMN pulsada.

8.3.2 SOLUÇÃO DOS PROBLEMAS

Os três obstáculos para a obtenção de espectros de Alta Resolução em sólidos, descritos anteriormente, são de diversas origens. Desta maneira, diferentes métodos devem ser

utilizados para superar cada um deles. Sómente após o desenvolvimento de técnicas sofisticadas combinadas simultaneamente em um experimento é que foi possível a obtenção de espectros de Alta Resolução por RMN em sólidos.

Tais técnicas são denominadas :

- . DESACOPLAMENTO
- . ROTAÇÃO DA AMOSTRA EM TORNO DO ÂNGULO MÁGICO
- . POLARIZAÇÃO CRUZADA

Agora discutiremos estas técnicas de forma mais simplificada, com excessão da Polarização cruzada, que não será utilizada e cuja explicação escapa do nosso objetivo.

1. **DESACOPLAMENTO** - Para o estudo de núcleos raros (^{13}C), a eliminação do alargamento de linha dipolar é relativamente simples. O campo local que surge é devido à presença de núcleos abundantes como, por exemplo, protons em sólidos orgânicos. Desde que temos uma interação dipolar heteronuclear, é possível desacoplar os núcleos raros, que estão sendo observados, dos protons. O desacoplamento é feito via redução do momento magnético efetivo do proton pela aplicação de um campo de rádio-frequência H_2 , que mantém o dipolo magnético μ do proton em alta rotação, conforme vemos na Figura 8.7. Assim, o valor médio de μ torna-se nulo.
2. **ROTAÇÃO DA AMOSTRA** - A interação dipolar (hetero ou homonuclear) pode ser, à princípio, eliminada pela rotação da amostra em torno do ângulo mágico. Como isto ocorre ?

A equação (8.6) mostra que o campo local é diretamente proporcional ao termo $(1-3\cos^2\theta_{12})$, o qual descreve a anisotropia da interação dipolar. Se este termo fosse nulo, os campos locais se anulariam. Igualando-o à zero, encontramos que para se anular este termo devemos ter

$$\theta_{12} = 54^\circ 44' \quad (8.7)$$

Figura 8.7: Efeito do desacoplamento. Devido à rápida rotação do momento magnético μ do ^1H , o campo local H_{loc} é reduzido à zero, em média, em relação ao ^{13}C .

onde tal ângulo é conhecido com ângulo mágico θ_m .

Sabemos que, na prática, todos os ângulos θ_{12} variando entre 0° e 180° podem ocorrer e, conseqüentemente, levar todos estes ângulos, em média, para a condição de ângulo mágico. Para isto, devemos girar a amostra em torno de um eixo que esteja inclinado de um ângulo θ_m em relação ao campo magnético aplicado, conforme vemos na Figura 8.8.

O efeito da rotação da amostra em ângulo mágico pode ser visto na Figura 8.9.

Os diferentes vetores internucleares com distintos θ_{ij} são girados sobre cones diversos, mas devido à alta rotação, suas direções permanecem, em média, ao longo do eixo de rotação, o qual é comum a todos. Desta maneira, obtemos que $\langle \theta_{ij} \rangle = \theta_{med}$ e a interação dipolar se anula. O mesmo raciocínio pode ser desenvolvido para as anisotropias do deslocamento químico e das interações dipolares e quadrupolares.

Como o H_{loc} produzido pela interação dipolar é diretamente proporcional à μ , e este por sua vez é proporcional ao fator giromagnético γ , os núcleos que apresentam altos valores de γ (^1H , ^{19}F) implicarão em altas frequências de rotação.

Figura 8.8: Rotação da amostra na presença de um campo magnético externo, sob condição de ângulo mágico.

Figura 8.9: Pela rotação em torno do ângulo mágico, o valor mágico de todos os ângulos torna-se $54^{\circ}44'$. Temos que $\langle \theta_{12} \rangle = \langle \theta_{34} \rangle = 54^{\circ}44'$, sendo que $\theta_{12} \neq \theta_{34}$.

Quando o núcleo sob medida é um núcleo raro, a largura de linha é devida principalmente à interação dipolar deste com algum núcleo abundante. Neste caso, podemos utilizar o desacoplamento em alta potência para estreitar a linha e utilizar, simultaneamente, a rotação em ângulo mágico com uma frequência bem mais baixa. Desde que o deslocamento químico é dependente da intensidade do campo externo, as frequências de rotação serão proporcionais ao mesmo. No caso da interação quadrupolar, os alargamentos de linha são muito intensos, tornando-se quase impossível girar a amostra em frequência tão altas. Nos casos em que a frequência de rotação da amostra em torno do ângulo mágico é da ordem do aparato experimental (~ 5 KHz ou $\sim 2.10^6$ rpm), a resolução final, que é comparável à dos líquidos, depende de quanto é preciso o ajuste do ângulo mágico. O efeito da rotação da amostra em torno do ângulo mágico está demonstrado na Figura 8.10.

Figura 8.10: Efeitos de diferentes condições experimentais sobre o espectro de ^{13}C do adamantano : (a) sem desacoplamento e sem RAM, (b) com desacoplamento e sem RAM, (c) sem desacoplamento e com RAM, (d) com desacoplamento e com RAM e (e) com desacoplamento, com RAM e com polarização cruzada.

8.4 APARATO EXPERIMENTAL UTILIZADO

As medidas foram realizadas com um Espectrômetro de Alta Resolução por Ressonância Magnética Nuclear desenvolvido no Grupo de Ressonância Magnética Nuclear do IFQSC-USP de São Carlos [60].

8.5 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Foram obtidos os espectros para a amostra não dopada e para oito amostras dopadas com diferentes concentrações de FeCl₃. Na Tabela 8.6 temos as concentrações de FeCl₃ usadas (mol de FeCl₃) em relação à um mol de PPP (unidade monomérica C₆H₄).

AMOSTRA	CONCENTRAÇÕES
1	0.000:1
2	0.031:1
3	0.062:1
4	0.125:1
5	0.250:1
6	0.375:1
7	0.500:1
8	1.000:1
9	1.500:1

Tabela 8.6: Concentrações de FeCl₃ usadas para a obtenção dos espectros de ¹³C RMN : (mol de FeCl₃) em relação à um mol de PPP (unidade monomérica C₆H₄).

Na Figura 8.11 podemos observar os dois tipos que encontramos na cadeia do PPP. Como vemos, quatro possuem ligações com Hidrogênio e Carbono (C₂) e dois estão ligados apenas com outros átomos de Carbono (C₁).

Os espectros destas amostras, que estão mostrados nas Figuras 8.12, 8.13 e 8.14, foram obtidos na sequência de Desacoplamento em Alta potência e Rotação da amostra

em torno do Ângulo Mágico **DECMAS** e estão apresentados com superposição para evidenciar o efeito da introdução do FeCl_3 no PPP sobre as larguras e intensidades das linhas espectrais dos Carbonos C_1 e C_2 . Os parâmetros usados são os seguintes :

1. Frequência Hidrogênio : 85.234.200 Hz
2. Frequência Carbono : 21.434.200 Hz
3. Número de Pontos digitalizados : 2048
4. Tempo de Digitalização : 166.7 μs
5. Tempo de Aquisição : 341.3 μs
6. Número de Médias : 25.000
7. Filtro de Áudio : $\pm 3 \text{ KHz}$
8. Frequência do Rotor : 2.5 KHz
9. $T_{rel} = 3.341 \text{ seg}$

Figura 8.11: Monômero do PPP, onde existem dois grupos de ^{13}C com deslocamentos químicos distintos 1 e 2.

Figura 8.12: Espectros de PPP com dopagens [1:0.000] e [1:0.062].

Figura 8.13: Espectros de PPP com dopagens [1:0.062], [1:0.125], [1:0.375] e [1:0.500].

Figura 8.14: Espectros de PPP com dopagens [1:0.500], [1:1.000] e [1:1.500].

8.6 DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

O PPP apresenta dois grupos de ^{13}C com deslocamentos químicos distintos e o espectro da amostra não dopada deverá apresentar duas linhas com relação de amplitudes 1:2 ($C_1:C_2$). Isto foi verificado e pode ser visto na Figura 8.12. Conforme podemos verificar nas Figuras 8.12, 8.13 e 8.14, a dopagem com FeCl_3 produz fortes alterações no espectro do PPP não dopado. Os gráficos mostrados na Figuras 8.15 e 8.16 mostram estas alterações em termos das larguras da meia altura das linhas espectrais Δf (Figura 8.15) e da razão das intensidades e larguras das mesmas nas formas

$$\frac{\text{Intensidade da linha } C_2}{\text{Intensidade da linha } C_1}$$

$$\frac{\Delta f(C_2)}{\Delta f(C_1)}$$

em função do número de moles de FeCl_3 utilizados na dopagem.

Como pode-se notar através da análise dos espectros mostrados nas Figuras 8.12,

Figura 8.15: Largura da meia altura de cada linha espectral em função do número de moles de FeCl_3 .

Figura 8.16: Razão de intensidades e de larguras das meias alturas das linhas espectrais em função do número de moles de FeCl_3 .

8.13 e 8.14, à medida que aumenta a concentração de átomos de Ferro presente no PPP, a largura de linha relativa aos átomos de Carbono externos vai diminuindo e alargando-se. Isto significa que está havendo uma forte interação de dipolo entre os spins dos núcleos de Ferro e Carbono assim como os spins dos eletrons do Ferro e do núcleo de Carbono.

Uma primeira conclusão que se pode tirar acerca deste resultado é que os átomos de Ferro (e pode-se supor que aconteça com qualquer outro dopante utilizado) estão intercalando-se entre as cadeias de PPP, formando não propriamente ligações mas complexos metálicos. O fato dos átomos afetarem mais os átomos de Carbono externos favorece o surgimento de estruturas quinóides na cadeia do PPP, estruturas estas que são consideradas as responsáveis pelo mecanismo de transporte de eletrons [22]. Esta situação pode ser vista na Figura 8.17.

Figura 8.17: Intercalação dos átomos de Ferro entre as cadeias do PPP, favorecendo o surgimento das estruturas quinóides.

Na Figura 8.17 a intercalação de Ferro é colocada num esquema bidimensional mas isto não acontece pois o átomo de Ferro tem configuração tetraédrica e deve complexar-se com os átomos de Carbono de diversas cadeias.

Na figura 8.15 vemos que a meia largura de linha dá um salto brusco quando aproxima-

se da concentração [1:0.500]. Isto pode ser creditado à um aumento na concentração de spin de eletrons livres presentes na cadeia tanto pela presença do Ferro como pelo surgimento de estruturas tipo polarons e, posteriormente, bipolarons, na cadeia do PPP, fazendo com que a interação de dipolo, que aumenta a largura de linha, seja mais intensa. De qualquer maneira, verifica-se que o dopante atua em relação aos átomos de Carbono mais externos, com fortes interações de dipolo entre os núcleos de Ferro e Carbono e entre o spin dos eletrons desemparelhados, que aparecem devido ao surgimento de polarons e bipolarons, e os spins do núcleos de Ferro.

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos através da síntese, medidas da condutividade elétrica e caracterização por espectroscopia molecular, difração e espalhamento de raios-X, colocam o Poli-(para-fenileno) (PPP) como um material que é isolante como obtido após a síntese desenvolvida por Kovacic.

Medidas de condutividade elétrica em função da temperatura foram explicadas por um modelo de hopping desenvolvido para semicondutores amorfos.

Através das técnicas de difração de raios-X pode-se verificar que o material constitui-se de uma matriz amorfa que, através de tratamentos térmicos, apresentam pequenas regiões cristalinas. Nestas regiões cristalinas, o material forma celas unitárias monoclinicas.

O espalhamento de raios-X à baixo ângulo mostrou que o material consiste de estruturas fibrilares com diâmetros de 250 Å, em média, apresentando regiões com as estruturas globulares, que são aglomerados de fibrilas. A confirmação deste tipo de morfologia foi feito através da análise da superfície de uma amostra de PPP com um microscópio eletrônico de varredura. Os dados de espalhamento possibilitou o estudo das propriedades fractais da superfície de uma amostra de PPP não dopado. A dimensão fractal encontrada reflete a irregularidade da superfície do PPP, mostrando que não existe um ordenamento no material devido à localização aleatória das fibrilas.

Com a espectroscopia do infravermelho pudemos observar que os anéis aromáticos, que constituem a cadeia principal do PPP, não ligam-se apenas na posição para mas também podem realizar ligações orto e meta. As cadeias principais possuem, em média, 17 anéis aromáticos. Pode-se constatar a presença de Cloro ligados nos anéis aromáticos, Cloro este

que é subproduto da síntese, e que aparece, em média, um em cada cadeia principal.

A ressonância paramagnética do spin dos eletrons tornou claro a presença de defeitos estruturais na cadeia, defeitos que geram eletrons não sómente eletrons desemparelhados mas também deslocalizados.

Pela espectroscopia de ressonância magnética nuclear RMN de núcleos de ^{13}C ficou claro a estruturação molecular do material devido ao aparecimento de uma linha relativa aos átomos de Carbono externos que é duas vezes mais intensa que a linha relativa aos carbonos internos, que não se ligam com átomos de Hidrogênio, ao contrário dos externos. Estes defeitos que dão origem à eletrons desemparelhados, que possuem spin, constituem a base inicial para o modelo de solitons proposto por Su, Schrieffer e Heeger, modelo este que explica o mecanismo de transporte de eletrons nos polímeros orgânicos conjugados.

A dopagem do PPP com FeCl_3 veio confirmar este modelo de solitons. Com a dopagem, a condutividade do material aumentou até 7 ordens de grandeza, tornando-se um semicondutor desordenado devido à também concordância com o modelo proposto por Mott.

A difração de Raios-X mostrou um material sem nenhuma resolução cristalina, totalmente amorfo e desordenado.

A espectroscopia de Infravermelho mostrou-nos o surgimento das estruturas quinóide nas cadeias principais do material, estruturas estas que constituem uma quase degenerescência do estado fundamental, que são as estruturas aromáticas. Estas estruturas quinóides estão ligadas com a origem de defeitos correlacionados, chamados de polarons e bipolarons conforme o grau de dopagem, aparecendo, em média, 5 estruturas quinóides por cadeia principal e que seriam um dos responsáveis pelo aumento da condutividade do material, segundo o modelo proposto por Su, Schrieffer e Heeger.

A ressonância paramagnética do spin dos eletrons permitiu verificar a existência de eletrons desemparelhados que, ao contrário do PPP não dopado, está relacionado com eletrons móveis devido à dependência da largura de linha ΔH_{pp}^{PPP} com a temperatura. Isto permite afirmar que estes eletrons estão relacionados com os defeitos tipos polarons, para baixas concentrações de dopantes, e bipolarons, para altas concentrações de dopantes. Esta afirmação está baseada na variação da intensidade do sinal, que possui relação direta com a concentração de spins.

A intensidade do sinal do Ferro apresentou uma relação direta com o aumento da concentração de dopante utilizada, o que determina o sucesso da técnica usada na dopagem.

Através da espectroscopia de alta resolução por ^{13}C ressonância magnética nuclear foi possível ver de que forma o dopante intercala-se entre as cadeias pois o sinal dos átomos de carbono externos dos anéis aromáticos foram os mais afetados pela presença de Ferro no PPP.

Finalmente, gostaríamos de ressaltar que, apesar deste trabalho consistir de uma dissertação de mestrado, onde não são exigidas contribuições originais, algumas contribuições foram realizadas :

1. aplicação do modelo de hopping ao PPP para temperaturas acima da temperatura ambiente.
2. estudo do PPP como fractal e caracterização da dimensão fractal da sua superfície.
3. estudo do PPP utilizando técnica de Ressonância Magnética Nuclear de alta resolução.

Referências

- [1] H.Shirakawa,E.J.Louis, A.G.MacDiarmid,C.K.Chiang e A.J.Heeger, *J.Chem.Soc.-Chem.Comm.*, 578 (1977)
- [2] C.K.Chiang, C.R.Fincher, Y.W.Park, A.J.Heeger, H.Shirakawa, E.J.Louis, S.C.Gau and A.G.MacDiarmid, *Phys.Rev.Lett.*, **39**, 1098 (1977)
- [3] D.M.Ivory,G.G.Miller,J.M.Sowa, L.W.Shacklette, R.R.Chance e R.H.Baughman, *J.-Chem.Phys.*, **71**, 1506 (1979)
- [4] S.C.Gau. J.Milliken, A.Pron, A.G.MacDiarmid e A.J.Heeger, *J.Chem.Soc.Chem Commun.*, 662 (1979)
- [5] L.W.Shacklette,R.R.Chance, D.M.Ivory,G.G.Miller e R.H.Baughman, *Synth.Met.*, **1**, 307 (1979)
- [6] L.W.Shacklette e R.L.Elsenbaumer, resultados não publicados
- [7] L.W.Shacklette, R.L.Elsenbaumer, R.R.Chance, A.Eckhardt, J.E.Frommer e R.H.-Baughmann, *J.Chem.Phys.*, **75**, 1919 (1981)
- [8] G.Street, T.Clarke, M.Kroumbi, K.Kanazawa, V.Lee, P.Flüger, J.Scott e G.Weiser, *Mol.Cryst.Liq.Cryst.*, **83**, 253 (1982)
- [9] M.Kobayashi, J.Chen, T.C.Chung, F.Moraes, A.J.Heeger e F.Wudl, *Synthetic Met.*, **9**, 77 (1984)
- [10] Y.Kohno, U.Shogo, K.Kaneto, K.Yoshino e Y.Inuishi, *Technol.Rep.Osaka Univ.*, **34**, 47 (1984)
- [11] H.Munstedt in *Springer Series in Solid State Science*, **63**, 8 (1985)

- [12] S.Roth, G.Mahler, Y.Shen e F.Coter, *Synth.Met.*, **28**, C815 (1989)
- [13] P.M.Grant e I.P.Batra, *Solid.St.Comm.*, **29**, 225 (1979) ; *J.Phys.Paris C3*, **437** (1983)
- [14] M.Andretta, *Prime Resultanze di Uno Studio Sulle Proprieta Elettriche del Poliacetilene*, TEMA internal report. TEMA S.P.A., Bologna, Italy, 1982
- [15] R.E.Peierls, *Quantum Theory of Solids*, Clarendon, London, 1955, p.108
- [16] M.Takayama, Y.R.Lin-Liu e K.Maki, *Phys.Rev.B*, **21**, 2388 (1980)
- [17] M.Nechtschein, Tese, Grenoble, 1966 ; M.Nechtschein, F.Devreux, R.L.Greene, T.C.Clark e G.B.Street, *Phys.Rev.Lett.*, **44**, 356 (1980)
- [18] D.K.Campbell e A.R.Bishop, *Phys.Rev.B*, **24**, 4859 (1981)
- [19] I.B.Goldberg, H.R.Crowe, P.R.Newman, A.J.Heeger e A.G.MacDiarmid, *J.Chem.-Phys.*, **70**, 1132 (1979)
- [20] M.J.Rice, *Phys.Lett.A*, **71**, 152 (1979)
- [21] W.P.Su, J.R.Schrieffer e A.J.Heeger, *Phys.Rev.B*, **22**, 2099 (1980)
- [22] J.L.Brédas, R.R.Chance e R.Silbey, *Phys.Rev.B*, **26**, 5843 (1982)
- [23] M.Peo, S.Roth, K.Dransfeld, B.Tieke, J.Hocker, H.Gross, A.Grupp e H.Sixl, *Solid State Commun.*, **35**, 119 (1980)
- [24] L.D.Kispert, J.Joseph, G.G.Miller e R.H.Baughman, *J.Chem.Phys.*, **81**, 2119 (1984)
- [25] P.Kovacic e A.Kyriakis, *J.Am.Chem.Soc.*, **85**, 454 (1963)
- [26] P.Kovacic e J.Oziomek, *J.Org.Chem.*, **29**, 100 (1964)
- [27] T.Yamamoto, H.Hayashi e A.Yamamoto, *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **51**, 2091 (1978)
- [28] G.G.Engstrom e P.Kovacic, *J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.*, **15**, 2453 (1977)
- [29] P.Kovacic e A.Kyriakis, *Tetrahedron Letters*, 467 (1962)

- [30] E.B.Mano e L.A.Alves, *J.Polym.Sci. A-1*, **10**, 655 (1972)
- [31] P.B.Ayscough, *Electron Spin Ressonance in Chemistry*, Methuen, London, 1967
- [32] A.Prón, D.Billaud, I.Kulshewicz, C.Budrowski, J.Przyluski e J.Suwalski, *Mat.Res.-Bull.*, **16**, 1229 (1981)
- [33] N.F.Mott e E.A.Davies, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, Clarendon, Oxford, 1979
- [34] A.Jorge, *Medidas Elétricas no Policarbonato Duralon e o Método da Temperatura Oscilante*, Tese de Doutorado, IFQSC, 1991
- [35] R.Colson e P.Nagels, *J.Non-Cryst.Solids*, **35 & 36**, 129 (1980)
- [36] A.Miller e E.A.Abrahams, *Phys.Rev.*, **120**, 745 (1960)
- [37] P.Nagels, H.Krikor e M.Rotti, *Synth.Met.*, **29**, E29 (1989)
- [38] S.Kivelson e A.J.Epstein, *Phys.Rev.B*, **29**, 3336 (1984)
- [39] G.Porod, *Kolloid Z.*, **124**, 83 (1951)
- [40] C.E.Brown, P.Kovacic, C.A.Wilkie, J.A.Kissinger, R.E.Hein, S.I.Yaniger e R.B.Cody , *J.Polym.Sci.Pol.Chem.Ed.*, **24**, 255 (1986)
- [41] M.B.Jones, P.Kovacic e R.F.Howe, *J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.*, **19**, 235 (1982)
- [42] J.D.Durham, K.N.MacFarland e P.Kovacic, *J.Polym.Sci.Polym.Chem.Ed.*, **16**, 1147 (1978)
- [43] C.R.Fincher, M.Ozaki, A.J.Heeger e A.G.MacDiarmid, *Phys.Rev.B*, **19**, 4140 (1979)
- [44] D.Racovics, I.Bozovic, S.A.Stepanyan e L.A.Gribov, *Solid State Commun.*, **43**, 127 (1982)
- [45] G.Nicolas e Ph.Durand, *J Chem Phys* **77** 371 (1982)
- [46] E.J.Mele e M.J.Rice, *Phys.Rev.B*, **23**, 5397 (1981)

- [47] D.Piaggio,G.Dellepiane,L.Pisari,R.Tubino e C.Taliana, *Solid State Commun.*, **50**, 947 (1984)
- [48] P.Kuivalainen,H.Stubb,H.Isotalo, P.Yli-Lahti e C.Holmstrom, *Phys.Rev.B*, **31**, 7900 (1985)
- [49] E.H.Sickel,M.F.Rubner e S.K.Tripathy, *Phys.Rev.B*, **26**, 6719 (1982)
- [50] A.Guinier, *X-Ray Diffraction* (Freemann, San Francisco, 1963)
- [51] A.J.Epstein,H.Rommelmann,R.Fernquist,H.W.Gibson, M.A.Dry e T.Woerner, *Polymer*, **23**, 1211 (1982)
- [52] P.B.Ayscough, *Electron Spin Resonance in Chemistry*, Methuen, London, 1967
- [53] A.M.Portis, *Phys.Rev.*, **91**, 1071 (1953)
- [54] J.C.W.Chien, *J.Polym.Sci.Polym.Lett.Ed.*, **19**, 249 (1981)
- [55] M.Tokumoto, N.Kinoshita, S.Kuroda, T.Ishiguro, H.Shirakawa e H.Nemoto, *J.Phys.-C3*, **44**, 299 (1983)
- [56] G.Froyer,F.Maurice,P.Bernier e P.MacAndrew, *Polymer*, **23**, 1103 (1982)
- [57] B.B.Mandelbrot , *The Fractal Geometry of Nature*, Freeman, San Francisco, 1982.
- [58] R K Harris, *Nuclear Magnetic Ressonance Spectroscopy : A Physical Chemical Approach*, Pitman, 1983
- [59] J W Akitt, *NMR and Chemistry*, 2nd ed, Chapman Hall, 1983
- [60] T.J.Bonagamba, *Espectroscopia de Alta Resolução em Sólidos por Ressonância Magnética Nuclear*, Tese de Doutorado, IFQSC, 1991