UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

**“SIMULAÇÃO DE CONDUTIVIDADE ALTERNADA EM SISTEMAS
POLIMÉRICOS E APLICAÇÕES EM POLÍMEROS CONDUTIVOS”**

HAROLDO NAOYUKI NAGASHIMA

Tese apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutor em Ciências “Física Aplicada”

Orientador:

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria (IFSC-USP)

Prof. Dr. Máximo Siu Li (IFSC-USP)

Prof. Dr. Guo Qiang Hai (IFSC-USP)

Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiensi (UFPr)

Prof. Dr. Roberto Luiz Moreira (UFMG)

OR
USP/IFSC/SBI

8-2-001371

São Carlos – São Paulo
2000

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Nagashima, Haroldo Naoyuki

Simulação de condutividade alternada em sistemas poliméricos e aplicações em polímeros condutivos/ Haroldo Naoyuki Nagashima. —São Carlos, 2000.

116 p.

Tese (Doutorado)—Instituto de Física de São Carlos, 2000.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Nicolau Onody

1. Mecanismo de condução. 2. Matriz de transferência. 3. Polianilina.

I. Título

IFSC**UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO**
Instituto de Física de São CarlosAv. Dr. Carlos Botelho, 1465
CEP 13560-250 - São Carlos - SP
BrasilFone (016) 273-9333
Fax (016) 272-2218

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE HAROLDO
NAOYUKI NAGASHIMA APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS,
DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 20 DE MARÇO DE 2000.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria/IFSC-USP

Prof. Dr. Máximo Siu Li/IFSC/USP

Prof. Dr. Guo Qiang Hai/IFSC/USP

Prof. Dr. Carlos Maurício Lepiński/UFPr

Prof. Dr. Roberto Luiz Moreira/UFMG

*Dedico este trabalho aos
meus pais Naoki Nagashima
e Fatue Nagashima*

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria, meu orientador, pela valiosa orientação e principalmente pelo apoio, amizade e confiança depositados em mim, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.
- Ao Prof. Dr. Roberto Nicolau Onody, meu co-orientador, pela co-orientação, pelas valiosas discussões que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e pela confiança depositada em mim.
- Aos amigos Rodrigo Fernando Bianchi, Dante Luis Chinaglia, Lucas Fugikawa Santos, Roberto Onmori, Mauro M. Costa, Antônio Riul Junior, e à amiga Sarita Vela Melo, pelas discussões que serviram para enriquecer este trabalho e pela amizade.
- Aos amigos José A. Malmonge, Luiz F. Malmonge, Darcy H. F. Kanda, pelo incentivo, discussões e amizade.
- À minha amiga Andréa Gomes Costa, pela ajuda nos programas de computação e pela amizade.
- Aos técnicos José R. Bertho, Níbio J. Mangerona, Ademir Soares e Débora T. Balogh, pelos serviços prestados e pela amizade.
- À secretária do Grupo de Polímeros, Rosângela M. M. de Oliveira, pelos serviços prestados e pela amizade.
- Ao Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira (FEIS) – UNESP, principalmente ao Grupo de Polímeros, que permitiram a realização desse trabalho.
- À CAPES, pelo apoio financeiro.

SUMÁRIO

Lista de Figuras i

Resumo viii

Abstract ix

Capítulo 1

Introdução 1

Capítulo 2

Métodos Experimentais 9

2.1 Introdução 9

2.2 Polianilina 10

2.2.1 Síntese química da polianilina 10

2.2.2 Preparação de filmes pelo método “casting” 12

2.2.3 Processo de dopagem da polianilina 13

2.2.4 Dopagem das amostras 15

2.2.5 Sistema de medidas experimentais..... 16

2.2.6 Medidas de resistividade elétricas..... 19

2.3 Poliacetileno 20

Capítulo 3

Transporte Eletrônico em Polímeros Condutores 21

3.1 Introdução 21

3.2 Polímeros condutores – Estrutura eletrônica 21

3.3 Mecanismo de transporte de carga..... 27

3.3.1 Condutividade por tunelamento (*tunneling*) 28

3.3.2 Condutividade por saltos (*hopping*)..... 31

Capítulo 4

Rede de Resistores..... 35

4.1 Introdução 35

4.2 Condução por saltos (*hopping*) 36

4.3 Idéias básicas da teoria de percolação 40

4.4 Matriz de transferência 43

4.4.1 Matriz de transferência (Geometria 1) [24]..... 43

4.4.2 Matriz de transferência (Geometria 2) [59]..... 49

Capítulo 5

Simulação da Estrutura Polimérica e da Condução Alternada (Rede de Resistores)..... 53

5.1 Introdução 53

5.2 Descrição geral dos modelos 55

5.3 Sistema desordenado bidimensional – DB 59

5.3.1 Estrutura 59

5.3.2 Resistividade..... 62

5.3.3 Medidas de corrente alternada..... 64

5.4	Sistema ordenado bidimensional - OB	67
5.5	Sistema desordenado tridimensional - DT.....	70
5.5.1	Estrutura	70
5.5.2	Resistividade	74
Capítulo 6		
Resultados Experimentais e Ajustes.....		76
6.2	Medidas em amostras de polianilina	77
6.3	Ajustes	82
6.3.1	Resultados do Modelo DB para a polianilina.....	83
6.3.2	Resultados do modelo DB para o poliacetileno	84
6.3.3	Resultados do modelo OB para o poliacetileno	85
6.3.4	Resultados do modelo DT para a polianilina	88
Capítulo 7		
Discussão e Conclusão.....		90
7.1	Introdução	90
7.2	Níveis de energia isoenergéticos.....	91
7.3	Estrutura polimérica desordenada e não isoenergética.....	101
7.4	Modelo de Dyre.....	105
7.5	Processos de condução intra e intermolecular	108
7.6	Modelo desordenado tridimensional	109
7.7	Sumário.....	110
Trabalhos Futuros.....		113
Referências Bibliográficas		114

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 Fórmula estrutural geral da polianilina. O valor de y pode variar continuamente entre 0 e 1, onde y corresponde à fração de unidades repetidas reduzidas e $1-y$ à fração de unidades repetidas oxidadas. 10

Figura 2.2 Espectro de Absorbância da polianilina base esmeraldina para dois processos, redução e oxidação..... 11

Figura 2.3 Esquema genérico da protonação da PANI em meio de HCl. (conversão do estado EB para o estado ES)..... 15

Figura 2.4 Criostato SVT: Sistema SuperVaríTemp. Sistema utilizado em medidas de resistividade alternada de filmes de polianilina. 18

Figura 3.1 Estrutura química do trans-poliacetileno em sua forma neutra..... 22

Figura 3.2 Estrutura de banda na zona reduzida. Espectro de energia $E(k)$ para sistemas não dimerizados (linha tracejada) e para sistemas dimerizados (linha contínua) [39]. A variável k é um vetor de onda na primeira zona de Brillouin, t_0 é integral *hopping* entre vizinhos mais próximos, 2Δ é o *gap* formado pela dimerização. 23

Figura 3.3 Estrutura eletrônica de um sóliton para diferentes estados *spin* e carga [37]..... 25

Figura 3.4	Estrutura eletrônica de pólarons e bipólarons.	27
Figura 4.1	Representação esquemática da rede de resistores aleatórios de Miller e Abrahams [49], onde $Z_{mm'}$ é a resistência entre os sítios m e m'	36
Figura 4.2	Representação esquemática de caminhos de corrente em um sistema <i>hopping</i> . Os caminhos são formados por cadeias de resistores que possuem as menores resistências de um sítio para outro sítio.....	39
Figura 4.3	(a) Configuração típica de uma percolação por sítios. Os sítios ocupados são representados por círculos azuis sólidos. Os sítios primeiros vizinhos ocupados pertencem ao mesmo agrupamento. (b) Configuração típica de uma percolação por ligação. Os segmentos em azul representam ligações ocupadas.	41
Figura 4.4	Tira semi-infinita com $N+1$ linhas e L colunas. As linhas espessas são os eletrodos. As voltagens U_i são aplicadas no sítio i da coluna L pela conexão de fontes de voltagem externa.	44
Figura 4.5	Tira semi-infinita com acréscimo da coluna $L+1$. Fixa-se a voltagem U'_i nos sítios i da coluna $L+1$ por fontes externas.	44
Figura 4.6	Seqüência da colocação de resistores verticais e horizontais para uma rede de largura M	49
Figura 5.1	Etapas da construção de uma rede formada por resistores, que representam segmentos de cadeia, e associações de um resistor e de um capacitor, que representam saltos de portadores de carga. (a) Sorteio de uma semente para o início do crescimento da cadeia; (b) construção da	

molécula; (c) análise da presença de saltos de portadores de carga; (d) construção da segunda molécula; (e) análise da presença de saltos de portadores de carga para a segunda molécula; (f) célula preenchida com a densidade de ligações desejada..... 56

Figura 5.2 Construção de uma rede bidimensional a partir da justaposição de n células $L \times L$. As linhas espessas horizontais representam os eletrodos formados por ligações que apresentam resistência nula. As linhas azuis representam segmentos de cadeias e as linhas tracejadas vermelhas, os saltos de portadores de carga..... 59

Figura 5.3 A n ésima célula 15×15 de uma rede. O valor central da gaussiana para a distribuição de tamanho utilizada foi $l_0 = 6$ e a largura de $\Delta l = 6$. As linhas azuis representam a cadeia polimérica (resistor R_C) e as vermelhas representam o salto intercadeia (circuito $R_S C$). As duas linhas espessas em preto são os eletrodos. 65

Figura 5.4 A resistividade longitudinal $\rho_{||}$ como função da frequência f para vários valores de: (a) parâmetro de dopagem p_d ; (b) resistência intracadeia R_C ; (c) resistência intercadeia R_S e capacitância $C = 1 \text{ nF}$; (d) concentração k 66

Figura 5.5 A n ésima célula 15×15 de uma rede. O valor central da gaussiana para a distribuição de tamanho utilizada foi $l_0 = 6$ e a largura de $\Delta l = 6$. As linhas azuis representam a cadeia polimérica (resistor R_C) e as vermelhas representam o salto intercadeia (circuito $R_S C$). As ligações horizontais

	têm 95% de probabilidade de ocorrer. As duas linhas espessas em preto são os eletrodos.....	69
Figura 5.6	Uma célula tridimensional de $N = 4$ (número de sítios) entre dois eletrodos.....	73
Figura 5.7	Uma célula $8 \times 8 \times 8$ com valor central da gaussiana para a distribuição de tamanho $l_0 = 3$ e a largura de $\Delta l = 3$. As linhas azuis representam a cadeia polimérica (resistor R_c) e as vermelhas representam o salto intercadeia (circuito R_iC).	74
Figura 6.1	Componente real e imaginária da resistividade obtidas como função da frequência em filmes de polianilina. As amostras foram dopadas em solução de HCl com concentração de 0,1 M por 20 minutos. As medidas de resistividade foram realizadas para diferentes temperaturas.	78
Figura 6.2	Componente real e imaginária da resistividade obtidas como função da frequência em filmes de polianilina. As amostras foram dopadas em solução de HCl com concentração de 0,1 M por 60 segundos. As medidas de resistividade foram realizadas para diferentes temperaturas.	79
Figura 6.3	Componentes real da resistividade obtidas como função da frequência de filmes de polianilina. As amostras foram dopadas em solução de HCl com concentração de 0,1, 0,01 e 0,001 M por 60 segundos. As medidas de resistividade foram realizadas a 300 K.	80

Figura 6.4 Dependência das partes real e imaginária da resistividade com a frequência. Medidas realizadas em amostras de polianilina para dois níveis de dopagem e dois valores de temperatura 82

Figura 6.5 Parte real e imaginária ($\rho'_{||}$ e $\rho''_{||}$) da resistividade longitudinal simulada (linhas verdes e vermelhas, respectivamente) como função da frequência f . A resistência intercadeia R_S deve depender da frequência como mostrado nos *insets*. As linhas tracejadas correspondem aos valores extrapolados pelo modelo..... 83

Figura 6.6 Parte real e imaginária ($\rho'_{||}$ e $\rho''_{||}$) da condutividade alternada do poliacetileno não orientado como função da frequência f , para $T = 118$ K e 188K. A resistência intercadeia R_S deve depender da frequência como mostrado nos *insets*. 85

Figura 6.7 Dependência das partes real e imaginária da resistividade com a frequência. Medidas experimentais realizadas em amostras altamente estiradas de PA para três valores de temperatura [23]. Os pontos pretos e verdes representam medidas teóricas obtidas a partir do modelo descrito no item 6.2. 86

Figura 6.8 Reprodução da curva master, obtida por Ito *et al*, de $\text{Re}[\sigma^* / \sigma(0)]$ como função de $f \cdot \epsilon_0 / \sigma(0)$, para amostras altamente estiradas do poliacetileno. 87

Figura 6.9 Medidas de resistividade complexa como função da frequência f realizadas em amostras de Pani. Na figura temos os gráficos: (a) amostra levemente dopada e $T = 300$ K, (b) amostra não dopada e $T =$

300K, e (c) amostra levemente dopada e $T = 200\text{ K}$. Para reproduzir as curvas, a resistência intercadeia R_S deve depender da frequência conforme mostrado em destaque. As linhas tracejadas correspondem aos valores extrapolados de R_S 88

Figura 7. 1 Diagrama de uma distribuição de barreiras de potencial para filmes de poliacetileno altamente estirados. A condução se dá basicamente por processos *hopping* intermoleculares em toda a faixa de frequência. 92

Figura 7. 2 Comportamento da resistência de saltos de portadores de carga como função da frequência. Para frequências maiores que f_c as curvas apresentam uma inclinação que não depende da temperatura. Isso indica que o mecanismo de condução pode ser descrito por *hopping* isoenergéticos em uma estrutura altamente ordenada..... 94

Figura 7. 3 Diagrama de uma distribuição de barreiras de potencial para o poliacetileno não estirado. O aumento da variação de energia Δ contribui para aumentar a mobilidade dos portadores de carga. 96

Figura 7. 4 Comportamento da resistência de saltos de portadores de carga como função da frequência. As curvas apresentam inclinações diferentes. 97

Figura 7. 5 Reprodução da curva $\text{Re}[\sigma^* / \sigma(0)]$ como função de $f.\epsilon_0/\sigma(0)$, obtida por Ito *et al* [23], para amostras não estiradas de poliacetileno..... 98

Figura 7. 6 Medidas de condutividade real (linha azul) e imaginária (linha vermelha) realizadas em filmes não-estirados de poliacetileno (Temperatura = 118

	K) por Ito <i>et al.</i> As condutividades real e imaginária simulada estão representadas por círculos e triângulos, respectivamente.	99
Figura 7.7	Medidas de condutividade real (linha azul) e imaginária (linha vermelha) realizadas em filmes não-estirados de poliacetileno (Temperatura = 188 K) por Ito <i>et al.</i> As condutividades real e imaginária simulada estão representadas por círculos e triângulos, respectivamente. Os pontilhados em preto são as extrapolações obtidas pelo nosso modelo.....	100
Figura 7.8	As curvas de condutividade no gráfico $\log[\text{Re}[\sigma^* / \sigma(0)]] \times \log[f \cdot \epsilon_0 / \sigma(0)]$, para amostras de polianilina levemente dopadas em solução 0,1 M HCl, não geram uma curva <i>master</i>	102
Figura 7.9	Diagrama de uma distribuição de barreiras de potencial para a polianilina. A variação de energia Δ com a temperatura é grande quando comparada com as barreiras <i>hopping</i>	103
Figura 7.10	Comportamento da resistência de saltos de portadores de carga como função da frequência.	104
Figura 7.11	Modelo de barreira de energia livre aleatória. A resistência de saltos intercadeia R_s , derivada da equação de Dyre como função da frequência f . Os valores de K , $\gamma_{\min}$ e $\gamma_{\max}$ que levaram ao ajuste são, $1,0 \times 10^{10}$, 200 e $1,0 \times 10^9$, respectivamente.....	107

RESUMO

Os processos envolvidos em condução eletrônica de polímeros condutores são muito complicados devido à intrincada morfologia estrutural de tais materiais. Realizamos medidas de condutividade alternada em filmes de polianilina em uma grande faixa de frequência, variando o grau de dopagem dos filmes e temperatura. Ao mesmo tempo, desenvolvemos um modelo estatístico de rede de resistores para descrever a estrutura polimérica e para simular as componentes real e imaginária de sua resistividade alternada. Leva-se em conta a polidispersividade do material, assim como os mecanismos de transporte de carga intracadeia e intercadeia. Pela aplicação de uma técnica de matriz de transferência, o modelo reproduz medidas de resistividade alternada realizadas em filmes de polianilina em diferentes graus de dopagem e em diferentes temperaturas. Nossos resultados indicam que os mecanismos intercadeias governam o comportamento da resistividade em regiões de baixa frequência enquanto que, para altas frequências, mecanismos intracadeia são dominantes. Essa simulação foi desenvolvida para redes bi e tridimensional. Aplicamos, também, esse método para estudar sistemas isoenergéticos de estrutura ordenada (poliacetileno estirado), sistemas isoenergéticos de estrutura desordenada (poliacetileno não-estirado) e sistemas não-isoenergéticos de estrutura desordenada (polianilina). Finalmente, uma comparação entre esses três materiais, permitiu-nos discutir, em detalhes, a distribuição de barreiras de energia potencial e a diferença dos níveis de energia que controlam o mecanismo de salto dos portadores eletrônicos.

ABSTRACT

The processes involved in electronic conduction of conducting polymers are very complicated due to the intricate morphological structure of such materials. We carried out alternating conductivity measurements in polyaniline films in a large frequency range, varying the doping degree of the films and temperature. At the same time, we developed a statistical model of resistor networks to describe a polymer structure and to simulate the real and imaginary components of their ac resistivities. This model takes into account the polydispersiveness of the material as well as intrachain and interchain charge transport mechanisms. By the application of a transfer-matrix technique, it reproduces ac resistivity measurements carried out with polyaniline films in different doping degrees and temperatures. Our results indicate the interchain mechanisms govern the resistivity behaviour in the low-frequency region while, for higher frequencies, intrachain mechanisms are dominated. These simulations were developed in bi and tridimensional lattice. We also applied this method to study ordered structure in isoenergetic systems (stretched polyacetylene), disordered structure in isoenergetic systems (normal polyacetylene), and disordered structure in non-isoenergetic systems (polyaniline). Finally, a comparison between these three materials, allowed us to discuss in detail the energy barriers distribution and the difference in energy levels, which control the hopping mechanisms of the electronic carriers.

Capítulo 1

Introdução

A forte variação da condutividade elétrica de filmes de polímeros conjugados resultante da dopagem química, como visto na transição isolante-metal, foi observada pela primeira vez no poliacetileno [1]. Desde então, um grande número de estudos teóricos e experimentais tem sido feito para explicar os mecanismos envolvidos no fenômeno de transporte eletrônico. Esforços iniciais foram dedicados para entender os mecanismos de condução ao longo de uma única cadeia, como o modelo SSH [2], uma estrutura teórica de um elétron baseado na aproximação de Hückel, que descreve com sucesso o *trans-poliacetileno* unidimensional. Os mecanismos de dopagem associados aos defeitos na cadeia podem ser explicados a partir dos conceitos de sólitons e pólarons como níveis intermediários na estrutura eletrônica de uma única cadeia polimérica conjugada. O número de defeitos é diretamente relacionado com o nível de dopagem: de fracamente para moderadamente dopado, o mecanismo de condução é principalmente devido aos saltos eletrônicos (*hopping*), enquanto que os estados estendidos são alcançados para amostras fortemente dopadas. Em amostras macroscópicas, onde se observa que a condutividade apresenta uma mudança de aproximadamente 15 ordens de grandeza, processos intermoleculares devem ser levados

em conta devido às interações causadas pelo empacotamento molecular. Teoricamente tais interações podem ser representadas pela integral de troca intercadeia, que contribui significativamente para o valor final da condutividade.

Já é bem aceito que defeitos solitônicos desempenham um importante papel em filmes de poliacetileno [3, 4], particularmente em filmes fracamente dopados. Entretanto, é importante destacar o trabalho de Ehinger e Roth [5], que em estudos de condutividade em função da temperatura, concluem que, se por um lado, o mecanismo de condução via estados localizados domina quando o material é fracamente dopado, o processo de transferência de carga interfibrilar é o processo que limita a condutividade em amostras muito dopadas. Em dopagens intermediárias a contribuição para a condutividade é devida ao tunelamento de portadores entre partes altamente condutoras. O modelo de *hopping* intersóliton (ISH) usado por Epstein *et al* [6], para explicar o comportamento da condutividade alternada em filmes de poliacetileno, se baseia em *hopping* intermolecular de portadores entre um sóliton carregado ligado a um dopante e um sóliton neutro próximo a outro dopante. Explicação distinta baseada no tratamento da aproximação de pares estendidos (EPA – *extended pair approximation*), para o mesmo fenômeno foi dada por Chrobozek e Summerfield [7]. Conclui-se desses modelos (ISH, *hopping* intermoleculares e interfibrilares) que existe uma distribuição de barreiras de potencial entre os saltos e também uma distribuição de distância entre esses níveis. A condução elétrica nesse caso deve ser, portanto, estimulada por processos térmicos.

A polianilina, por outro lado, não se enquadra no modelo ISH, como veremos abaixo. Ela é um dos polímeros condutores mais estudados atualmente devido à

sua estabilidade química em condições ambiente, processabilidade, facilidade de polimerização e dopagem. Apesar da polianilina ser considerado um membro da classe dos polímeros π -conjugados, um heteroátomo de nitrogênio é incorporado entre anéis fenílicos (C_6H_4) ao longo da sua cadeia. A flexibilidade química proporcionada pelo heteroátomo de nitrogênio permite acesso a vários estados isolantes que são distinguidos por seus níveis de oxidação: estado reduzido (leucoesmeraldina base – LB), parcialmente oxidado (esmeraldina base – EB) e completamente oxidado (pernigranilina base – PNB).

Nosso foco de atenção será sobre a esmeraldina que pode ser dopada, principalmente em meios ácidos, protonando a cadeia e atingindo o estado de sal de esmeraldina (ES). Nesse processo, sua condutividade pode variar em torno de 12 ordens de magnitude. Estudos de condutividade alternada e constante dielétrica [8, 9] juntos com experimentos magnéticos [10], têm evidenciado que *hopping* de portadores entre níveis polarônicos e bipolarônicos localizados é o mecanismo primário de transporte de carga em filmes de EB ligeiramente dopados. Em alto grau de protonação, por outro lado, os pólarons são arranjados de tal forma a gerar uma rede protônica proporcionando um transporte tipo metálico com a banda de energia polarônica sendo parcialmente preenchida [11]. Além disso, a flexibilidade da EB leva à torção do ângulo do anel fenila, determinando diferentes conformações e alterando o espectro óptico do material [12] e, portanto, a variação na energia dos níveis energéticos dos defeitos.

A variação do espectro de absorção de amostras de EB para diferentes graus de protonação dá uma idéia da variação do(s) nível (níveis) energético(s) na banda proibida [13]. A Figura 1.1 mostra o espectro de absorção UV em função da energia

durante as suas protonações. Podemos observar que o máximo em torno de 2.1 eV na curva A (pH 6,0) decresce para aproximadamente 1,6 eV na curva G (pH 3,0).

Figura 1.1 Mudança no espectro de absorção da base esmeraldina EB durante a protonação; A, pH 6; B, 10⁻⁴ M HCl, 24 h; C, 2x10⁻⁴ M HCl, 3h; D, 4x10⁻⁴ M HCl, 4,5h; E, 6x10⁻⁴ M HCl, 2h; F, 8x10⁻⁴ M HCl, 16h; G, 10⁻³ M HCl, 2h.

Os estudos de polímeros condutores, realizados em filmes de polímeros conjugados dopados, deram origem a importantes conceitos que relacionam defeitos na cadeia com níveis energéticos (sólitons, pólarons e bipólarons). Esses conceitos relacionam a influência direta dos defeitos no processo de condução eletrônica ao longo das cadeias e, também, no mecanismo de transferência de carga entre cadeias (mecanismo intercadeias).

A maior dificuldade no estudo da condutividade de volume dos materiais poliméricos reside na sua alta desordem estrutural. O transporte de carga envolve

processos intermoleculares e intramoleculares, e o desafio não é somente identificar a contribuição de cada processo, mas também quantificá-los. Nesse contexto, a condutividade alternada é uma ferramenta apropriada devido ao seu caráter espectroscópico.

A condutividade alternada tem sido muito utilizada em estudos de mecanismos de condução de polímeros. Zuo *et al.* [14] estudaram o processo de condução em polímeros da família das polianilinas. Seus resultados mostram que a condutividade se dá por saltos de portadores de carga entre pólarons positivamente carregados e, bipólarons ou pólarons neutros. Mohamed [15] ao estudar a condutividade do poli (vinil álcool) dopado com MnSO_4 considerou a ocorrência de saltos de portadores de carga entre sítios. Observou que a altura da barreira de potencial e a distância *hopping* entre sítios são dependentes do nível de dopagem e da frequência. Pinto *et al.* [16] analisaram o comportamento da condutividade alternada devido à adição de grandes grupos pendentes na cadeia molecular das polianilinas e seus derivados. Seus estudos confirmam que a presença de longas cadeias laterais na cadeia da polianilina leva a localização de portadores de carga.

A condutividade alternada é uma técnica especialmente sensível para analisar a existência de barreiras isolantes em sistemas heterogêneos. Yoon *et al.* [17] estudou as propriedades de transporte em blendas de polímeros condutores e observou que o transporte de carga *hopping* através de rede de fibrilas pode ser afetado pelo grau de desordem intrafibrilar e pelo acoplamento interfibrilar. Rao *et al.* [18] realizaram medidas de condutividade alternada em blendas de *ftalato acetato de celulose* e *poli (metacrilato de metila)*. Analisando essas medidas, observaram que o aumento da

condutividade com a frequência e a fraca dependência com a temperatura indicam que os portadores de carga são transportados por *hopping* através de defeitos ao longo da cadeia molecular.

Entre outros tratamentos teóricos, modelos estatísticos também têm sido aplicados para descrever os processos de polarização, bem como para estudar as propriedades elétricas dos polímeros. Esses modelos são essencialmente baseados nos conceitos de percolação e têm a vantagem de tratar simultaneamente os fenômenos envolvidos nas escalas microscópicas e macroscópicas. Baughman e Shacklette [19] propuseram um modelo de rede de resistores que explica, com sucesso, a condutividade dependente do comprimento da cadeia conjugada. Andrade *et al.* [20] propuseram um modelo de percolação para polímeros condutores em termos de uma rede de resistores aleatórios para investigar o comportamento da condutividade elétrica no regime *dc*.

Não foi encontrado, na literatura, um estudo mostrando a distinção entre os mecanismos de condução intramolecular e intermolecular em medidas de corrente alternada, e tampouco, o comportamento desses com a frequência. Esses mecanismos, igualmente importantes para a condutividade de volume, não obstante requer uma análise mais detalhada.

Neste trabalho, analisamos as propriedades elétricas da polianilina fracamente dopada na presença de um campo elétrico alternado. Medidas de condutividade alternada foram realizadas em filmes de polianilina em diferentes temperaturas e graus de dopagem. O sistema é teoricamente descrito pelo modelo de percolação onde são incorporados os ingredientes responsáveis pela condutividade. O modelo também leva em conta a polidispersividade do material e o transporte de carga

inter e intramolecular. As partes real e imaginária da resistividade foram determinadas usando a técnica de matriz de transferência. Em baixas frequências, processos intermoleculares são mais importantes e dominantes no mecanismo de transporte. Por outro lado, em altas frequências o transporte de carga se restringe ao longo das cadeias poliméricas; então os processos intramoleculares são dominantes. Ambos os regimes são descritos em nosso modelo, que também reproduz os resultados experimentais de modo notável. Os resultados desse trabalho foram recentemente publicados [21, 22] na *Physical Review B* (1999) e na *Synthetic Metals* (1999).

Fortalecemos o nosso modelo reproduzindo medidas de condutividade alternada em filmes de poliacetileno desordenado e altamente estirado realizadas por Ito *et al.* [23]. Os nossos resultados concordam com os obtidos por eles, para ambos os tipos de filmes.

No Capítulo 2, apresentamos a síntese e preparação dos filmes de polianilina, o processo de dopagem e o sistema de medida experimental. No Capítulo 3, apresentamos os fundamentos básicos de polímeros condutores e os mecanismos de transporte de carga. No Capítulo 4, as idéias gerais de rede de resistores, percolação e a técnica de matriz de transferência, desenvolvida por Derrida [24], para simular medidas de condutividade dc numa rede de resistores aleatórios. No Capítulo 5, são descritos os modelos: desordenado bidimensional (DB), ordenado bidimensional (OB) e o desordenado tridimensional (DT) e também, os resultados teóricos obtidos desses modelos. No Capítulo 6, apresentamos medidas de condutividade alternada realizadas em amostras de polianilina para diferentes temperaturas e graus de dopagem, assim como, medidas de condutividade alternada realizadas por Ito *et al.* [23] para amostras de

poliacetileno. Os resultados das simulações dos modelos no Capítulo 5 são ajustados aos resultados experimentais de polianilina e poliacetileno. Finalizando, no Capítulo 7, são apresentadas as discussões e as conclusões deste trabalho.

Capítulo 2

Métodos Experimentais

2.1 Introdução

Para se analisar os mecanismos de condução elétrica de polímeros condutores, foram realizadas medidas de resistividade alternada em amostras de polianilina com diferentes graus de dopagem e em diferentes temperaturas.

Neste capítulo, apresentamos as sínteses da polianilina e do poliacetileno, o processo de dopagem e a obtenção de filmes.

Apresentamos também, o método e os equipamentos que foram utilizados para as medidas das componentes real e imaginária da condutividade.

2.2 Polianilina

2.2.1 Síntese química da polianilina

A estrutura molecular da polianilina está esquematizada na figura abaixo. Nela, y corresponde à fração de unidades repetidas reduzidas e $1-y$ à fração de unidades repetidas oxidadas. O valor de y pode variar continuamente entre 0 e 1. Quando y assume o valor 1, teremos o polímero completamente reduzido apresentando apenas nitrogênio amina, conhecido como leucoesmeraldina. Quando $y = 0$, o polímero estará completamente oxidado contendo apenas nitrogênio imina, conhecido como pernigranilina. O estado mais estável e condutor é conhecido como esmeraldina (50% oxidado).

Figura 2.1 Fórmula estrutural geral da polianilina. O valor de y pode variar continuamente entre 0 e 1, onde y corresponde à fração de unidades repetidas reduzidas e $1-y$ à fração de unidades repetidas oxidadas.

A Figura 2.2 mostra o espectro de absorbância da base esmeraldina EB, de uma amostra oxidada com $(1-y) = 0,2$ e de uma outra reduzida com $(1-y) = 0,8$. A polianilina apresenta a cor azul escuro quando está na base esmeraldina. O seu espectro de absorção na região UV-visível, Figura 2.2 [25], apresenta duas bandas de absorção, uma em 320 nm (3,75 eV) atribuída à transição $\pi-\pi^*$ dos anéis benzenóides [26] e a

segunda em torno de 634 nm (1,96 eV) devido à transição do éxciton molecular que está relacionada com a transferência de cargas dos anéis benzenóides para os anéis quinóides.[26]

Figura 2.2 Espectro de Absorbância da polianilina base esmeraldina para dois processos, redução e oxidação.

A síntese química da polianilina [27] foi realizada a partir do seu monômero destilado. Inicialmente foi preparada uma solução adicionando-se 20 ml do monômero em 300 ml de HCl/1M. Uma segunda solução foi preparada colocando-se 11,5 gramas de persulfato de amônio (NH₄)₂S₂O₈ em 200 ml de HCl/1M. Ambas as soluções foram colocadas em banho de água e gelo para serem resfriadas a 0 °C. Depois disso, a segunda solução foi adicionada lentamente à primeira. Observa-se uma mudança na

coloração; inicialmente transparente, a solução adquire uma coloração leitosa e após alguns minutos, torna-se verde escuro. A solução resultante deve ser mantida a 0°C , sob constante agitação, durante 4 horas. Decorrido este tempo, a solução deve ser lavada e filtrada com acetona usando-se um funil de “Buchner” e um papel de filtro. O produto obtido resulta num precipitado de coloração verde escuro. Este deve ser raspado e adicionado em 1 litro de solução de hidróxido de amônio NH_4OH 0,1M, deixando sob agitação durante 16 horas, à temperatura ambiente. A solução é então lavada e filtrada com acetona. Finalmente, o produto obtido é um pó de coloração azul escuro, que deve ser colocado para secar sob vácuo por 8 horas.

2.2.2 Preparação de filmes pelo método “casting”

A preparação dos filmes de polianilina foi realizada pelo método *casting* [28]. O procedimento é descrito a seguir. O pó de polianilina é granulado em um almofariz de porcelana e depois peneirado em uma malha de 100 furos/ mm^2 . Então, o pó é dissolvido no solvente N-metil pirrolidona (NMP) com concentração de 2%. Em um *becker* coloca-se o pó e em seguida adiciona-se o solvente NMP, por etapas, em quantias de 20, 30 e 50% do seu volume inicial em intervalos de 5 minutos, sob constante agitação. Para que haja total dissolução do material, a solução é agitada através de um agitador magnético por 24 horas, à temperatura ambiente. Após esse período, a solução é filtrada e depois depositada em lâminas de microscópio numa quantidade aproximada de 2,5 ml. Essas lâminas foram colocadas em uma chapa aquecedora até atingir 50°C a

uma taxa de $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Depois de 16 horas os filmes foram retirados das lâminas através da imersão destes em água. Em seguida foram inseridos entre tiras de papel toalha e lâminas de vidro, para garantir o formato planar dos filmes, e colocadas para secar sob vácuo durante 24 horas. As espessuras dos filmes obtidos variavam entre 10 e 25 micra.

2.2.3 Processo de dopagem da polianilina

Dentre todos os polímeros eletricamente condutores, a polianilina - PANI e seus derivados poli (o-metoxianilina) - POMA e a poli (o-etoxianilina) – POEA são particularmente atraentes devido à sua estabilidade e à elevada condutividade que apresentam sob dopagem com ácidos simples como HCl e TFA [29, 30 e 31]. Este processo de dopagem difere daqueles freqüentemente encontrados para polímeros condutores, pois no caso da família das polianilinas, não há variação no número de elétrons associados com a cadeia do polímero.

A dopagem de outros polímeros condutores envolve o decréscimo (processo de oxidação) ou acréscimo (processo de redução) do número de elétrons na cadeia do polímero, como no caso do poliacetileno. Na polianilina e seus derivados, a presença dos átomos de nitrogênio permite a formação do polímero em diferentes estados de oxidação, caracterizados pelas frações de unidade amina, reduzida e oxidada. Os nitrogênios amina conferem uma mobilidade à cadeia polimérica, o que deve facilitar o transporte da carga ao longo da cadeia e consequentemente contribui para a

condutividade final do material. O processo de dopagem da PANI e de seus derivados ocorre por meio de protonação e está relacionado com as suas propriedades ácido-base. A condutividade pode variar de 10^{-10} até 5 S/cm, dependendo do pH (10 e 0, respectivamente) e dos meios de processamento empregados para o polímero. A Figura 2.3 apresenta a dopagem da polianilina em meio ácido.

O mecanismo de dopagem da PANI [32, 33] ainda é muito discutido e é atribuído às propriedades ácido-base do polímero pela permutação do estado base de esmeraldina (EB) e sal de esmeraldina (ES). Quando o polímero está na forma EB, ocorre a protonação preferencial nos nitrogênios imina da cadeia, gerando uma carga positiva que sofrerá um rearranjo e em seguida será neutralizada pelo contra-íon do ácido. O próton possui uma mobilidade muito grande, o que torna o processo de dopagem praticamente instantâneo. Este processo pode ser realizado tanto em solução do polímero em meio fortemente ácido (pH de 0 a 3), como pela simples exposição aos vapores ácidos. Outra característica deste tipo de dopagem é a sua reversibilidade, uma vez que o polímero pode ser desdopado na presença de base, e novamente dopado na presença de ácido, sem ocorrer degradação do polímero. A base utilizada para o processo de desdopagem é o NH_4OH (pH de 8 a 10).

Figura 2.3 Esquema genérico da protonação da PANI em meio de HCl. (conversão do estado EB para o estado ES)

2.2.4 Dopagem das amostras

Os filmes de polianilina foram recortados em amostras quadradas com área de aproximadamente 1 cm². Em seguida, fizemos a imersão das amostras em solução aquosa de 0,1 M e 0,01 M de HCl, durante 60 segundos, para obtermos amostras levemente dopadas. Foi observado, experimentalmente, que a imersão de filmes de polianilina por mais de 25 minutos, faz com que estes alcancem a dopagem máxima.

Após a dopagem, as amostras foram metalizadas em ambas as faces com eletrodos de ouro com área aproximada de $0,2 \text{ cm}^2$. Utilizamos ouro porque é um metal que não oxida e fornece um contato ôhmico nas condições utilizadas em nossas medidas.

2.2.5 Sistema de medidas experimentais

As medidas das componentes real e imaginária da condutividade elétrica em filmes de polianilina foram realizadas usando um Impedancímetro Solartron, Modelo 1260 *Impedance/Gain Phase Analyser*, ligado a um estabilizador de voltagem de 1KVA e um filtro de linha. De acordo com as especificações do aparelho, a amplitude máxima de potencial é igual a 3 V e o intervalo de frequência entre 10 μHz e 10 MHz.

Para realizar medidas de condutividade elétrica em diferentes temperaturas foi utilizado o criostato de Fluxo de Calor Janis, Modelo SVT, esquematizado na Figura 2.4. Através da utilização de líquidos criogênicos como o nitrogênio e o hélio, pode-se realizar medidas numa faixa de temperatura de 1,5 K a 300 K. O filme polimérico é colocado na porta-amostra de um criostato composto de dois reservatórios, um externo para armazenar nitrogênio e outro interno para armazenar hélio. O criostato possui também uma vareta que está conectada a um dedo frio com a função de regular a potência de resfriamento, uma válvula que conecta o criostato com o sistema de recuperação de hélio, e uma resistência para o aquecimento controlado da temperatura.

O SVT usa fluxo de gás hélio, obtido da vaporização de hélio líquido, para esfriar ou aquecer a amostra dentro de uma faixa de temperatura de operação. O hélio

líquido existente no reservatório atravessa uma válvula agulha e entra vaporizado na base do tubo da amostra. A temperatura do vapor é regulada por um controle automático. A temperatura atual da amostra, a qualquer instante, pode ser monitorada usando um sensor localizado na porta-amostra.

O sistema foi otimizado via microcomputador por meio de uma placa de comunicação IEEE488 GPIB [34] e de um software de controle e aquisição de dados. O processo de aquecimento, o controle da intensidade de corrente ou da tensão pode ser programado e o valor das correntes ou tensões coletados podem ser armazenados em arquivos.

Alguns procedimentos iniciais foram necessários para esfriar o criostato e atingir baixas temperaturas. Primeiramente, colocamos um filme de PANI de 0,5 cm de diâmetro e 10 μm de espessura no porta-amostra do criostato. Fez-se vácuo no compartimento da amostra, e em seguida, injetamos gás hélio para evitar problemas de umidade existente no ar. Seguindo esta operação realizamos um pré-resfriamento do sistema, fazendo vácuo na câmara mais externa do criostato e introduzindo nitrogênio líquido no reservatório. Esperamos a estabilização da temperatura do criostato por aproximadamente 12 horas. Depois disso, foi feita a transferência de hélio líquido. A partir de uma válvula agulha pode se controlar a injeção de vapor de hélio no compartimento da amostra através do vaporizador. A temperatura da amostra é controlada a partir do vaporizador para a injeção de hélio líquido e de um controlador de temperatura programável, Modelo 330 da LakeShore.

Figura 2.4 Criostato SVT: Sistema SuperVariTemp. Sistema utilizado em medidas de resistividade alternada de filmes de polianilina.

2.2.6 Medidas de resistividade elétricas

As medidas das componentes real e imaginária da resistividade complexa foram realizadas a partir de medidas de impedância (Z^*) feitas em um Impedancímetro Solartron, Modelo 120 na faixa de 10^{-2} a 10^6 Hz. Após o término de cada medida, os valores das componentes da impedância $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$, como função da frequência angular ω de um campo oscilante aplicado à amostra, foram armazenados em arquivos, e com o conhecimento da espessura ℓ do filme e da área A do eletrodo pudemos determinar os valores das componentes da resistividade, através das expressões:

$$\rho'(\omega) = \frac{A \cdot Z'(\omega)}{\ell} \quad (2.1)$$

e

$$\rho''(\omega) = \frac{A \cdot Z''(\omega)}{\ell} \quad (2.2)$$

As componentes da condutividade complexa, quando necessárias, são portanto, determinadas através das expressões:

$$\sigma'(\omega) = \frac{\rho'(\omega)}{\rho'(\omega)^2 + \rho''(\omega)^2} \quad (2.3)$$

e

$$\sigma''(\omega) = \frac{\rho''(\omega)}{\rho'(\omega)^2 + \rho''(\omega)^2} \quad (2.4)$$

A partir dos valores obtidos das equações acima, pudemos analisar o comportamento da condutividade e da resistividade complexa para uma larga faixa de frequência (10^{-2} a 10^6 Hz).

2.3 Poliacetileno

Os resultados de condutividade do poliacetileno, que usamos para aplicação do nosso modelo, foram obtidos do trabalho de Ito *et al.* [23]. Filmes de poliacetileno altamente estirados (hs-PA) com espessuras de aproximadamente 25 μm foram sintetizados a -78 °C, usando o catalisador $[\text{Ti}(\text{OBu})_4/\text{Al Et}_3]$, agindo a 150 °C, por 5 horas, com o método do não-solvente refinado [35]. Os filmes de poliacetileno desordenados (S-PA), com espessura de, aproximadamente, 150 μm , foram preparados pelo método de Shirakawa [36]. A dopagem com iodo foi realizada em soluções de carbono tetracloreto com várias concentrações de iodo, após os filmes de cis-poliacetileno serem tratados termicamente a uma temperatura de 170 °C, por 30 min, sob vácuo, para convertê-los em isômeros trans. Os eletrodos usados foram do tipo condensador paralelo. Para cada amostra de poliacetileno foram depositados eletrodos de ouro em cada uma de suas faces.

Ito *et al.* [23] utilizaram medidas de espectroscopia de impedância para distinguir o mecanismo de condução entre o poliacetileno desordenado (S-PA) e o poliacetileno altamente estirado (hs-PA). Morfologicamente, eles são diferentes. Filmes de S-PA possuem morfologia fibrilar e estrutura desordenada enquanto que os filmes de hs-PA possuem morfologia granular e estrutura altamente ordenada.

Capítulo 3

Transporte Eletrônico em Polímeros Condutores

3.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos as idéias fundamentais dos modelos de condução eletrônica em sistemas poliméricos conjugados. Descrevemos os mecanismos de transporte por tunelamento (*tunneling*) e por de saltos (*hopping*) de portadores de carga que são predominantes em polímeros condutores.

3.2 Polímeros condutores – Estrutura eletrônica

Geralmente os polímeros são intrinsecamente excelentes materiais isolantes. Esta alta resistividade é um resultado natural de suas ligações covalentes e a condutividade é geralmente devida a impurezas iônicas. Entretanto, a condução eletrônica tem sido observada em polímeros orgânicos desde 1977 quando Chiang *et al.* [37] publicaram que o poliacetileno, um polímero orgânico, poderia ter a sua

condutividade aumentada em várias ordens de grandeza pela adição de moléculas apropriadas (dopantes). Um novo grupo de materiais surgiu dessa descoberta e foi chamado de *polímeros condutores*.

Polímeros contendo ligações simples e duplas alternadas em sua estrutura podem dar origem a um sistema conjugado e bandas estendidas *quasi*-unidimensionais podem se formar com a adição de dopantes adequados. De fato, a estrutura conjugada é a origem das propriedades eletrônicas interessantes em polímeros condutores. Do ponto de vista químico, as ligações σ que conectam os átomos de carbono na cadeia polimérica são formados pelos orbitais híbridos sp^2 . Uma ligação σ também liga os átomos de hidrogênio aos de carbono. Além disso, cada átomo de carbono forma uma ligação π com o único elétron em seu orbital p_z . Os elétrons π preenchem o estado ocupado mais alto abaixo da energia de Fermi, enquanto que a banda σ permanece mais abaixo. Então os elétrons π tornam-se mais importantes em relação às propriedades eletrônicas. O poliacetileno é um protótipo de polímero condutor. A sua estrutura química na forma trans é mostrada na figura abaixo.

Figura 3.1 Estrutura química do trans-poliacetileno em sua forma neutra.

Se cada comprimento de ligação (simples e dupla) entre átomos de carbono fosse igual, o trans-poliacetileno seria um metal com a banda π semipreenchida. Na realidade, o

estado fundamental tem ligações duplas menores que às ligações simples (dimerização), que abre um *gap* na superfície de Fermi, transformando o trans-poliacetileno num semicondutor [38]. O *gap* entre a banda de valência π e a banda de condução π^* no trans-poliacetileno é cerca de 1,4 eV.

Figura 3.2 Estrutura de banda na zona reduzida. Espectro de energia $E(k)$ para sistemas não dimerizados (linha tracejada) e para sistemas dimerizados (linha contínua) [39]. A variável k é um vetor de onda na primeira zona de Brillouin, t_0 é integral *hopping* entre vizinhos mais próximos, 2Δ é o *gap* formado pela dimerização.

O trans-poliacetileno tem o seu estado fundamental degenerado uma vez que as ligações simples e dupla podem ser trocadas sem afetar a energia. Entretanto, em outros polímeros, a estrutura molecular favorece uma certa ordem causando um estado fundamental não degenerado. A cadeia de átomos pode ser dimerizada em dois tipos padrões que possuem a mesma energia. Rotulando os átomos de 1, 2, 3,..., pode se ter estruturas ligadas da forma:

$$1 = 2 - 3 = 4 - 5 = 6 -$$

ou

$$1-2 = 3-4 = 5-6 =$$

que são chamadas de fase A e fase B, respectivamente. Nesta notação, – representa uma ligação simples (longa) e = representa uma ligação dupla (curta). Se todos os monômeros são equivalentes e a cadeia é infinita em extensão, as energias dessas estruturas são iguais.

No início de 1960, foi reconhecido que em adição às excitações de elétrons e buracos nos semicondutores dimerizados, um novo tipo de excitação pode existir: uma parede de domínios que separa regiões de diferentes ligações estruturais. Essa excitação foi chamada de ‘misfits’ [40]. A largura das paredes de domínio leva a vários efeitos qualitativos. Primeiro, a variação da energia do sistema quando o centro da parede move-se relativamente à rede é muito pequeno, assim um *misfit* é livre para se mover. Segundo, a grande largura leva a uma massa efetiva extremamente pequena para a excitação, da ordem da massa do elétron. Como resultado da pequena massa efetiva da parede de domínio, esta excitação é verdadeiramente uma partícula quântica. Pelo fato da parede de domínio ser uma excitação que se propaga livremente, esta foi chamada de ‘sóliton’ [41]. Desde que o movimento do sóliton converte a fase A do material para a fase B (ou vice-versa), estes podem somente ser criados ou destruídos em pares.

O sóliton tem um efeito considerável na distorção da cadeia molecular e tem um efeito igualmente peculiar no espectro eletrônico. Um único estado eletrônico aparece no centro da energia *gap* quando um sóliton é criado (Figura 3.3) [42]. Este estado é ocupado unicamente por um sóliton neutro. Desde que um sóliton

desemparelhado tem *spin* ½ e todos os outros estados no sistema são *spin* pares, segue-se que o sólito neutro tem *spin* ½. Em termos químicos, o sólito é um radical livre neutro. Do ponto de vista físico esta excitação é peculiar, desde que para um *spin* ½ seria esperado para uma carga carregada ± *e*, como no caso de um elétron e um buraco. Igualmente peculiar, entretanto, é o fato de que um sólito carregado com carga ± *e* tem *spin* zero. Estas relações reversas de carga-*spin* são características fundamentais do modelo sólito do poliacetileno e são comprovadas experimentalmente.

Figura 3.3 Estrutura eletrônica de um sólito para diferentes estados *spin* e carga [37]

Os grandes valores dos *gaps* em polímeros condutores, tipicamente entre 1 e 4 eV, são devidos à pequena concentração de portadores à temperatura ambiente levando a baixos valores de condutividade, permanecendo abaixo de 10⁻⁸ S/cm. Portadores de carga podem ser criados pela adição de espécies doadoras ou aceitadoras de elétrons no polímero, causando a condutividade de elétrons (tipo-n) ou buracos (tipo p). Em termos químicos, isto representa a redução ou a oxidação da cadeia polimérica, respectivamente. O procedimento é chamado de *dopagem*, como no caso dos

semicondutores convencionais. Os dopantes são tipicamente moleculares com grande afinidade eletrônica (aceitadores) ou com pequeno potencial de ionização (doadores).

A ação de um dopante consiste então, quando se usam agentes doadores, em transferir um elétron para completar o nível localizado; quando se usa um dopante aceitador, o elétron desemparelhado é transferido para a impureza. Em qualquer destes casos, o sóliton torna-se carregado e o sistema passa a apresentar portadores de cargas livres. O mecanismo de condutividade depende então da natureza intrínseca do material.

Para um polímero de estado fundamental degenerado, o composto protótipo é o trans-poliacetileno. Para dopagem do tipo p e supondo que a distorção da cadeia acomoda uma única carga, temos dois casos a considerar. Se o defeito é tal que inverte a dimerização da cadeia, nota-se o surgimento de um nível eletrônico desocupado no meio do *gap* e o defeito conformacional que possui carga, mas não possui *spin*. Se o defeito não inverte a dimerização, notamos o surgimento de dois níveis no *gap*, sendo um deles, semipreenchido. Esse defeito conformacional é chamado de pólaron (estado eletrônico localizado com acompanhamento da distorção da rede). Ao contrário do sóliton, o pólaron é um defeito que possui carga e *spin* (Figura 3.4). Para dopagem tipo p, se a distorção da cadeia acomoda uma única carga, como no poliacetileno, tem-se o surgimento de dois níveis dentro do *gap* do polímero, um dos quais semipreenchido (pólaron). Se forem duas cargas, também temos dois níveis, ambos desocupados e o defeito é chamado de bipólaron [43].

Figura 3.4 Estrutura eletrônica de pólarons e bipólarons.

Os estados solitônicos e polarônicos são a base para o entendimento da condutividade *hopping* e de *tunneling* típicas em polímeros condutores.

3.3 Mecanismo de transporte de carga

Apesar da estrutura de bandas existente numa macromolécula polimérica como mostrada no item anterior, as medidas elétricas são feitas, em geral, num filme polimérico. Desse ponto de vista os polímeros condutores são materiais desordenados, de morfologia bastante complexa, cujo transporte de carga pode usualmente ser considerado como um processo de percolação. Caminhos de condução são formados através da amostra no sentido de manter um fluxo de corrente.

Cálculos teóricos têm mostrado que as propriedades intrínsecas de transporte, de polímeros condutores dopados, são metálicas [44]. Entretanto, até mesmo

as melhores amostras condutoras mostram semicondutividade dependente da temperatura, tanto em medidas de corrente direta (dc), como medidas de corrente alternada (ac). Os maiores valores da condutividade à temperatura ambiente, da ordem de 10^5 S/cm, foram observados em amostras estiradas de trans-poliacetileno dopadas com iodo [45], enquanto a estimativa teórica fornece valores que são uma ou duas ordens de grandeza maiores [46] que aqueles obtidos experimentalmente. Isso indica que a condutividade é ainda limitada por defeitos estruturais e/ou por transferência de carga intercadeia. Experimentos detalhados têm mostrado que o transporte, em polímeros dopados, pode usualmente ser descritos por modelos que consideram pequenas ilhas metálicas separadas por barreiras de potencial. O transporte de carga ocorre, então, via *tunneling* (tunelamento) [47] através dessas barreiras.

Polímeros condutores não dopados ou levemente dopados mostram uma forte dependência da condutividade com a temperatura. A condutividade, à temperatura ambiente, é baixa e as propriedades elétricas se assemelham às daquelas dos semicondutores e isolantes. O transporte de portadores de carga é descrito através de *hopping* (saltos) [48] entre estados solitônicos, polarônicos ou bipolarônicos localizados.

3.3.1 Condutividade por tunelamento (*tunneling*)

O comportamento da condutividade dos polímeros condutores dopados tem sido explicado pela existência de barreiras de potencial entre regiões condutoras. Essas barreiras têm sido sugeridas serem defeitos de conjugação, segmentos não dopados ou fracamente dopados da cadeia polimérica, contatos interfibrilares ou intercadeias ou

outros aspectos não homogêneos do polímero. Os portadores de carga terão que saltar sobre a barreira de potencial (*hopping*) ou atravessá-la (*tunneling*). A dependência da condutividade com a temperatura deve se originar de um outro processo que permita a transferência de carga entre duas regiões condutoras. Os modelos de Sheng [49] têm sido utilizados com sucesso na descrição da condutividade de polímeros conjugados dopados. Estes levam em conta a energia de carregamento de regiões condutoras ou o movimento térmico aleatório dos portadores de carga entre ilhas condutoras adjacentes.

Quando o tamanho das regiões ou ilhas condutoras é suficientemente pequeno (menor que 20 nm), a energia requerida para remover um elétron de uma ilha eletricamente neutra é significativa. Se a voltagem entre duas ilhas adjacentes é pequena comparada com kT/e (k é a constante de Boltzmann, T a temperatura e e a carga elementar), os portadores de carga podem ser somente gerados pela ativação térmica, fazendo a condutividade dependente da temperatura, e limitada pela energia de carregamento. Os portadores de carga percolarão ao longo do caminho de menor resistência. A condutividade varia com a temperatura conforme a equação abaixo,

$$\sigma = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/2}] \quad (3.1)$$

onde σ_0 e T_0 são constantes do material. Em regime de campo elétrico elevado, o tunelamento induzido pelo campo torna-se importante, e a resistividade tem um comportamento exponencial:

$$\rho = \rho_0 \exp(E_0/E) \quad (3.2)$$

onde E_0 é uma constante do material, cujo valor, bem como a de T_0 , está relacionado ao tamanho das ilhas condutoras. kT_0 pode variar de poucas dezenas de meV a vários eV , dependendo do nível de condutividade, enquanto E_0 fica tipicamente numa faixa entre poucas dezenas de $kV\text{ cm}^{-1}$ e vários $MV\text{ cm}^{-1}$.

Se o tamanho das regiões bem condutoras é maior que 20 nm , a energia de carregamento torna-se desprezível. O segundo modelo de Sheng [49] para condutores não homogêneos é baseado no tunelamento induzido por flutuações de portadores de carga entre ilhas condutoras. Esse modelo se aplica em grandes regiões condutoras, tipicamente da ordem de micrômetros. A teoria considera que o movimento térmico aleatório dos portadores de carga, dentro das ilhas condutoras, induz uma voltagem alternada aleatória através do *gap* entre ilhas vizinhas. Quando a barreira de potencial formada pelo *gap* é considerada parabólica, uma simples expressão pode ser escrita para a condutividade por tunelamento dependente da temperatura:

$$\sigma = \sigma_1 \exp[-T_1/(T_2 + T)] \quad (3.3)$$

T_1 e T_2 são constantes do material que dependem da largura e da altura das barreiras de tunelamento. T_1 é tipicamente maior que 100 K e T_2 vai de uma faixa de poucos K a várias dezenas de K .

3.3.2 Condutividade por saltos (*hopping*)

Qualquer que seja a causa da localização do elétron em um estado localizado este não pode contribuir para a condutividade dc em $T = 0$ K. Em temperaturas maiores que zero, o elétron pode ser termicamente excitado para um estado estendido. Outra possibilidade é a transição para um estado localizado vazio. Tais transições podem ocorrer reversivelmente, mas um campo aplicado orientará o movimento e criará uma corrente no sentido do campo. Esta condução é chamada de condução *hopping*. Um salto de um portador de carga é uma mudança de posição e de energia; mais precisamente o salto de elétrons é um fenômeno em que uma mudança na energia potencial causada pelo deslocamento térmico de um átomo nas vizinhanças é a perturbação que estimula uma transição entre dois estados. Pela conservação da energia, quando um elétron interage com os movimentos térmicos dos átomos vizinhos, um fônon é emitido ou absorvido. Transições de saltos (*hopping*) assistidas por fônons de partículas entre estados localizados espacialmente distintos são fenômenos encontrados em diversas variedades de sistemas do estado sólido. Por exemplo, em semicondutores fracamente dopados a condutividade surge dos saltos de elétrons entre sítios de impureza. Além disso, em cristais com uma estreita banda de condução e uma forte interação elétron-fônon forma uma nova *quasi*-partícula, os pequenos pólarons que em temperaturas suficientemente elevadas movem-se através do cristal por transições *hopping* de sítio a sítio (“sítio” é o lugar onde um elétron pode ser localizado).

O valor da condutividade à temperatura zero é uma diferença distinguível entre a condução de *tunneling* e *hopping*. Desde que *hopping* assistido por fônons ocorre entre dois estados localizados, a condutividade *hopping* será nula se a temperatura for a zero. No caso de condução por tunelamento, como indicado na equação (3.1) a condutividade não irá a zero porque o processo de tunelamento depende somente do formato e da altura das barreiras que separam as partículas.

Cada estado pode ter somente um elétron na direção de cada *spin* no processo de condução *hopping*. Se a localização é muito forte, um elétron saltará para o estado vizinho mais próximo, e essa condutividade *hopping* será proporcional ao fator de Boltzmann, $\exp(-\Delta\varepsilon/kT)$, onde $\Delta\varepsilon$ é a diferença entre as energias dos dois estados. Se a localização é menos forte, um elétron pode saltar para sítios em que a energia de ativação é menor, mas que pode se localizar mais distante, isto é, a condução ocorre por *Variable-Range Hopping*. À medida que a temperatura decresce, poucos estados permanecem dentro da faixa de energia permitida e a distância média *hopping* aumenta. Como resultado, a probabilidade *hopping* decresce e, assim, a condutividade diminui. A condutividade por *Variable-Range Hopping* como função da temperatura é dada por

$$\sigma = \sigma_2(T) \exp\left[-(T_3/T)^{1/(d+1)}\right] \quad (3.4)$$

onde d indica a dimensionalidade, e

$$T_3 \propto [a^d N(E_F)]^{-1} \quad (3.5)$$

onde $N(E_F)$ é a densidade de estado e a representa o comprimento da localização. Portanto o logaritmo da condutividade é proporcional a $T^{-1/4}$, $T^{-1/3}$, e $T^{-1/2}$ para

condutividade tri, bi e unidimensional, respectivamente. Isto ocorre porque a resistência de caminho transversal pode ser otimizada, e a dependência da condutividade é menor quando comparada com *hopping* entre vizinhos mais próximos.

Desde que a teoria de *Variable-Range Hopping* [50] (saltos de alcance variável) foi desenvolvida para semicondutores amorfos. O modelo de *hopping* intersóliton que foi proposto por Kivelson [51], por exemplo, para explicar a forte dependência da condutividade alternada com a temperatura no trans-poliacetileno levemente dopado, tem características que são contraditórias ao do *Variable-Range Hopping*. A teoria considera que o transporte intercadeia ocorre por *hopping* entre estados solitônicos carregados e neutros em níveis isoenergéticos. Sólitons neutros são móveis ao longo da cadeia de carbono, enquanto os sólitons carregados são fixos próximos ao íon dopante. A dependência da condutividade dc pode ser aproximadamente escrita como:

$$\sigma = AT^i \quad (3.6)$$

onde A é uma constante. A potência i permanece em torno de 10 ou abaixo. O modelo intersóliton tem sido modificado para o caso de condução interpolarônica em polímeros condutores com um estado fundamental não degenerado [52], nesses casos o *hopping* ocorre entre um pólarons e um bipólaron, ambos fixos pelo contra-íon.

Um grande número de modelos tem sido proposto para descrever o transporte *hopping* em polímeros condutores ou semicondutores amorfos, mas não há ainda um acordo geral nos detalhes do mecanismo *hopping*.

Ito *et al.* [23] desenvolveram um modelo para explicar a condutividade alternada em filmes de poliacetileno não estirado (S-PA) e altamente estirado (hs-PA). Eles utilizaram uma expressão da condutividade complexa proveniente do caminho aleatório contínuo no tempo (CTRW) [53] para a análise dos dados experimentais,

$$\sigma^* = K\varepsilon_0 \left\{ -i\omega + \left[\int_{\tau_{\min}}^{\tau_{\max}} H(\tau) \cdot (1 + i\omega\tau)^{-1} d\tau \right] \right\} + i\omega\varepsilon_0\varepsilon(\infty) \quad (3.7)$$

onde K é uma constante proporcional à densidade de portadores de carga e $H(\tau)$ é uma função distribuição do tempo de relaxação τ . Eles encontraram que a forma $H(\tau) \propto \tau^\alpha$ ($\tau_{\min} \ll \tau \ll \tau_{\max}$ e $-1 < \alpha < 1$) melhor se ajusta com os dados experimentais. O parâmetro α é independente da temperatura T no caso do poliacetileno altamente estirado enquanto que α é proporcional a T para S-PA. A independência de α para o hs-PA indica que o *hopping* é isoenergético entre sítios equivalentes. Por outro lado, a principal contribuição para o mecanismo de condução do poliacetileno S-PA é devido a *hopping* de barreiras interfibrilares. Esta diferença nos mecanismos de condução entre hs-PA e S-PA é atribuída à suas diferenças morfológicas.

A expressão da condutividade complexa foi reduzida normalizando-a pela condutividade $\sigma'(0)$. Todos os dados experimentais do poliacetileno altamente estirado (hs-PA) obedeceram a uma curva *master*, enquanto que os dados do (S-PA) não mostraram essa universalidade.

Utilizaremos a equação (3.7) no Capítulo 7 para discutir os resultados dos nosso modelo e os obtidos por Ito *et al* [23] para filmes de poliacetileno (S-PA) e (hs-PA).

Capítulo 4

Rede de Resistores

4.1 Introdução

Apresentamos, neste capítulo, simulações de medidas de condutividade elétrica, em sólidos desordenados, que utilizam conceitos de rede de resistores. Serão introduzidos conceitos de percolação e de cálculo de condutividade de uma rede. Apresentaremos, também, a técnica de matriz de transferência desenvolvida por Derrida *et al.* [24] que permite determinar a condutividade de uma rede de resistores aleatórios. Esta técnica serviu de base para o desenvolvimento do nosso modelo e para o cálculo da condutividade complexa de filmes finos quando submetidos a campo elétrico alternado.

4.2 Condução por saltos (*hopping*)

O estudo da condução por *hopping* em sólidos desordenados foi muito estimulado pela análise teórica de Miller e Abrahams [54]. Eles mostraram que a condutividade *hopping* de pode se reduzir ao problema do cálculo de corrente em uma rede de resistores aleatórios governados pela lei de Kirchhoff. A figura abaixo mostra uma representação esquemática de uma rede de resistores aleatórios de Miller e Abrahams, onde $Z_{m'm}$ são resistências entre os sítios m' e m .

Figura 4.1 Representação esquemática da rede de resistores aleatórios de Miller e Abrahams [49], onde $Z_{mm'}$ é a resistência entre os sítios m e m' .

Duas equações básicas para o transporte num sistema de associação de resistores são dadas por [55]:

$$\sum_{m'} (U_{m'} - U_m) Z_{m'm}^{-1} = 0 \quad (4.1)$$

e

$$j = \frac{1}{2e\Omega} \sum_{mm'} (R_m - R_{m'}) (U_{m'} - U_m) Z_{m'm}^{-1} \quad (4.2)$$

onde,

$$Z_{mm'} = (e^2 \cdot \beta \cdot P_{mm'})^{-1} \quad (4.3)$$

é uma quantidade com dimensão de resistência, $P_{mm'}$ é a probabilidade *hopping* entre os sítios m e m' , $\beta = \frac{1}{kT}$, j é a densidade de corrente, Ω é o volume do sistema e R_m representa a posição do m -ésimo sítio. U_m é o potencial do sítio m . A equação (4.1) representa a lei de *Kirchhoff* para o sítio m da rede e a equação (4.2) descreve a corrente que atravessa a amostra, passando de um eletrodo para o outro.

Em sistemas desordenados o cálculo da condutividade requer a determinação da probabilidade *hopping* e um procedimento analítico do valor médio da condutividade numa rede de resistores. De acordo com Miller e Abrahams, a probabilidade *hopping* $P_{mm'}$ entre dois sítios de impureza (estados m e m') é descrita por um produto de um termo de tunelamento e um termo estimulado por fônons.

$$P_{mm'} \propto \exp(-2\delta |R_{mm'}| - \frac{|\Delta \varepsilon_{mm'}|}{kT}) \quad (4.4)$$

Aqui $R_{mm'} = R_m - R_{m'}$ e $\Delta\varepsilon_{mm'} = E_m - E_{m'}$, onde R_m e E_m são respectivamente, a posição e a energia do m -ésimo sítio; δ é a recíproca do raio de Bohr de um estado de impureza e T a temperatura.

O problema do valor médio da condutividade de uma rede de resistores aleatórios foi também introduzido por Miller e Abrahams. Eles sugeriram que a resistência global da rede é governada através de uma certa cadeia unidimensional de resistores conectando ambos eletrodos. Além disso, eles supuseram que os saltos ocorrem somente entre os sítios vizinhos mais próximos e que o caminho otimizado é determinado pelas posições mútuas dos sítios ($R_{mm'}$), mas não pela energia dos sítios.

Em temperaturas suficientemente altas, a segunda exponencial da equação (4.4) é pequena comparada com a primeira, então a extensão da probabilidade *hopping* e a corrente são governadas por uma distribuição espacial aleatória de impurezas. A condutividade *hopping* σ pode ser escrita como:

$$\sigma \propto \exp(-2\delta|R_{mm'}|) \quad (4.5)$$

Miller e Abrahams supuseram que os caminhos de corrente fossem formados por sítios vizinhos que apresentassem as menores resistências. Essas cadeias de resistores são mostradas na Figura 4.2.

Figura 4.2 Representação esquemática de caminhos de corrente em um sistema *hopping*. Os caminhos são formados por cadeias de resistores que possuem as menores resistências de um sítio para outro sítio

Em baixas temperaturas observa-se o mecanismo conhecido como “*Variable-range hopping*” (salto de alcance variável) [56] sugerido por Mott para explicar a situação onde a energia entre sítios de *hopping* é função da separação espacial. De acordo com Mott a condutividade dc é governada por saltos para o qual o expoente da equação (4.4) seja mínimo. Por otimização da probabilidade *hopping* obtém-se a lei de Mott.

$$\sigma \sim \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right] \quad (4.6)$$

onde T_0 é uma constante proporcional à densidade de estado no nível de Fermi.

O interesse pela propriedade *hopping* em um campo alternado começou com o trabalho de Pollak e Geballe (1961) [57], que estudou a condutividade alternada em silício dopado e realizou uma análise teórica dos dados obtidos usando uma

aproximação de dois sítios. Tal aproximação é válida somente para frequências suficientemente altas, onde durante a metade do período do campo elétrico, os elétrons possam saltar somente entre vizinhos mais próximos. Em baixas frequências, entretanto, durante a metade do período de oscilação do campo elétrico externo, elétrons podem executar muitos saltos (múltiplo *hopping*).

4.3 Idéias básicas da teoria de percolação

O problema clássico de percolação consiste em investigar o fluxo de um fluido através de *ligações* conectando *sítios* em uma rede qualquer. As considerações estatísticas mais comuns são conhecidas como problema de *percolação por sítio* e *percolação por ligação*[55]. Na percolação por sítio uma fração p dos sítios da rede é aleatoriamente ocupada e supõe-se a existência de uma ligação entre qualquer par de sítios primeiros vizinhos ocupados, conforme mostra a Figura 4.3a. Na percolação por ligação uma fração p de ligações é aleatoriamente distribuída na rede entre sítios vizinhos, conforme mostra a Figura 4.3b

Figura 4.3 (a) Configuração típica de uma percolação por sítios. Os sítios ocupados são representados por círculos azuis sólidos. Os sítios primeiros vizinhos ocupados pertencem ao mesmo agrupamento. (b) Configuração típica de uma percolação por ligação. Os segmentos em azul representam ligações ocupadas.

Em um modelo de percolação por sítios, dois sítios quaisquer da rede são ditos conectados, se entre eles existe pelo menos uma sequência de sítios unidos. Os sítios em uma distribuição podem ser separados em agrupamentos de tal forma que em um agrupamento todos os seus sítios são conectados, mas não há qualquer sítio conectado entre diferentes agrupamentos.

A característica mais importante de um modelo de percolação é a ocorrência de um agrupamento de sítios, que conecta duas extremidades de um sistema, para $p > p_c$, onde p_c é o limiar de percolação (probabilidade crítica). Em um fluido esse agrupamento de conexão permite um fluxo macroscópico através do sistema. Este fato é caracterizado pela probabilidade de percolação $P(p)$, que é a probabilidade de um sítio pertencer a esse agrupamento. A probabilidade $P(p)$ é definida de maneira análoga, no caso de percolação por ligações. A quantidade $P(p)$ desaparece abaixo de p_c e é diferente de zero para valores acima de p_c . No limiar de percolação por ligações de uma rede quadrada (p_c

$= 0,50000$) [58], cerca de 50% das ligações estão no agrupamento que percola. Já para o limiar de percolação por sítios ($p_c = 0,592746$) [58], cerca de 59% dos sítios estão no agrupamento. Com o aumento de p o número de agrupamentos isolados diminui rapidamente levando-se a uma lei da potência, típica de uma transição de fase. Assim, a probabilidade de percolação pode ser escrita como:

$$P(p) \sim (p - p_c)^\beta, \quad p \geq p_c \quad (4.7)$$

onde β é o expoente crítico. A transição para o estado de percolação é um fenômeno puramente geométrico na qual agrupamentos são objetos estáticos.

A condutividade $\sigma(p)$ para um sistema formado de uma distribuição aleatória de ligações condutoras com probabilidade p e ligações não condutoras (isolantes) com probabilidade $1-p$ pode ser definida, perto do limiar de percolação p_c , como:

$$\sigma(p) \sim (p - p_c)^t \quad (4.8)$$

onde t é outro expoente crítico, cujo valor é cerca de 1,2 (entre 1,0 e 1,5) para uma rede bidimensional e cerca de 1,7 (entre 1,5 e 2,0) para uma rede tridimensional. Abaixo do limiar de percolação p_c a condutividade é zero.

O problema da rede de resistores aleatórios de Miller e Abrahams pode ser relacionado ao problema de percolação clássico. Os resistores $Z_{mm'}$ são todos removidos da rede e depois são recolocados um a um, sendo que os menores valores de $Z_{mm'}$ são os primeiros a serem recolocados. Os valores de $Z_{mm'}$ na qual o primeiro agrupamento que conecta dos eletrodos ocorrer será o Z_c , o valor limiar. Para uma larga

distribuição de Z_{mm} , o fluxo de corrente não é fortemente afetado pela reposição dos próximos resistores com $Z_{mm} > Z_c$, desde que a grandeza desses resistores aumenta rapidamente. O valor médio da condutividade σ da rede pode ser expressa como:

$$\sigma = \frac{1}{l} Z_c^{-1} \quad (4.9)$$

onde l é um comprimento característico.

4.4 Matriz de transferência

4.4.1 Matriz de transferência (Geometria 1) [24]

Considere uma tira formada por N ligações ($N+1$ sítios) verticais e por L colunas. Nessa tira, todos os sítios da primeira linha horizontal e todos os sítios da $(N+1)$ -ésima linha horizontal são respectivamente conectados por ligações de resistência zero (veja a Figura abaixo). Será calculado a condutividade Σ_N entre a primeira e a $(N+1)$ -ésima linha horizontal por unidade de comprimento horizontal.

Figura 4.4 Tira semi-infinita com $N+1$ linhas e L colunas. As linhas espessas são os eletrodos. As voltagens U_i são aplicadas no sítio i da coluna L pela conexão de fontes de voltagem externa.

Figura 4.5 Tira semi-infinita com acréscimo da coluna $L+1$. Fixa-se a voltagem U'_i nos sítios i da coluna $L+1$ por fontes externas.

É necessário introduzir uma matriz A_L que caracteriza os efeitos de uma semi-tira infinita entre $-\infty$ e a coluna L . Fixa-se a voltagem, U_i , no sítio i de coluna L pela conexão desses sítios à fonte de tensão externa por fios (Figura 4.4).

O $(N+1)$ -ésimo sítio estará sempre na voltagem $U_{N+1} = 0$. Assim, haverá uma corrente I_i em cada fio. A matriz A_L é dada pela definição das correntes I_i como função de U_i

$$\vec{I} = A_L \vec{U} \quad (4.10)$$

$$(I) = A_L(U) \Rightarrow \begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ I_N \end{pmatrix} = A_L \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ U_N \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

A matriz A_L é transformada em uma nova matriz A_{L+1} quando se adiciona um resistor horizontal h_i ou um resistor vertical v_i . Consideremos inicialmente somente a adição de um resistor h_i e fixando-se as voltagens U'_i no sítio i na coluna $L+1$ pelas fontes externas, podemos escrever:

$$U'_i - U_i = h_i I_i = \sum_j h_i \delta_{ij} I_j = (HI)_i \quad (4.12)$$

Assim,

$$(U) = (U') - H(I) \quad (4.13)$$

onde a matriz H é diagonal

$$H_{ij} = h_i \delta_{ij} \quad (4.14)$$

e o resistor $h_l = 0$ porque todos os sítios da primeira linha são conectados. Então vê-se que das equações (4.12) e (4.14) obtém-se:

$$(U) = (1 + HA_L)^{-1}(U') \quad (4.15)$$

Entretanto a corrente I_i e a voltagem U'_i são relacionadas por uma matriz B_{L+1} que representa a atualização da matriz A_L quando uma nova coluna de resistores h_i e v_i são adicionados. Pode-se escrever:

$$(I) = B_{L+1}(U') \quad (4.16)$$

ou

$$B_{L+1} = (I)(U')^{-1} \quad (4.17)$$

A partir das equações (4.12) e (4.16) a matriz B_{L+1} pode ser escrita como:

$$B_{L+1} = A_L(1 + HA_L) \quad (4.18)$$

Se uma voltagem U'_i é aplicada no sítio i da coluna $L+1$, existe uma corrente j_i no resistor vertical v_i , de acordo com a lei de Ohm:

$$j_i = \frac{(U'_{i+1} - U'_i)}{v_i} \quad (4.19)$$

Entretanto a corrente I'_i no fio conectado ao sítio i da coluna $L+1$ (sob voltagem U'_i) é dada por;

$$I'_i = I_i + j_{i-1} - j_i \quad (4.20)$$

de acordo com a lei dos nós. Como

$$j_{i-1} = (U'_i - U'_{i-1})/v_{i-1} \quad (4.21)$$

e

$$j_i = (U'_i - U'_{i+1})/v_i \quad (4.22)$$

a equação (4.21) fica;

$$I'_i = I_i + \left[\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_{i-1}} \right] U'_i - \left[\frac{1}{v_i} \right] U'_{i+1} - \left[\frac{1}{v_{i-1}} \right] U'_{i-1} \quad (4.23)$$

A equação permanece válida para $i = 1$ quando toma-se $\frac{1}{v_0} = 0$. A equação (4.24) tem uma forma de matriz;

$$(I') = (I) + V(U') \quad (4.24)$$

onde V é uma matriz tri-diagonal que representa o efeito das ligações verticais na coluna $L+I$;

$$V_{ij} = \left[\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta'_{ij} - \left[\frac{1}{v_i} \right] \delta'_{j,i+1} - \left[\frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta'_{j,i-1} \quad (4.25)$$

Usando as equações (4.11), (4.16), (4.25) e sabendo-se que

$$I' = A_{L+1}(U') \quad (4.26)$$

a matriz A_{L+1} pode ser escrita como:

$$A_{L+1} = V + A_L(1 + HA_L)^{-1} \quad (4.27)$$

A estrutura das matrizes H e V é tal que a matriz A_L permanece sempre simétrica. Assim, A_L contém $N(N+1)/2$ termos independentes que caracteriza a tira semi-infinita e é equivalente a $N(N+1)/2$ resistores, um para cada par de sítios na coluna L .

Para medir a condutividade da tira semi-infinita, devemos calcular o fluxo da corrente I quando voltagens U_i são aplicada nas linhas $1 < i < N$, e voltagem zero na $(N+1)$ -ésima linha. A equação (4.12) define a condutância como $A_L(1,1)$ se as correntes I_i para $2 \leq i \leq N$, que chegam aos sítios da coluna L , forem iguais a zero. O fato de colocarmos $I_i = 0$ para o fluxo de corrente que chegam nos sítios $2 \leq i \leq N+1$ da coluna L , para $L \gg 1$, dá uma contribuição finita para a corrente I_1 , ao passo que a tira de comprimento L dá uma contribuição para a corrente I_1 que aumenta linearmente com L para $L \gg 1$. Assim, $A_L(1,1)/L$ dá o valor da condutividade Σ_N por unidade de comprimento no limite quando $L \gg 1$. Ou seja,

$$\Sigma_N = \lim_{L \rightarrow \infty} A_L(1,1)/L. \quad (4.28)$$

4.4.2 Matriz de transferência (Geometria 2) [59]

A técnica de matriz de transferência pode ser utilizada em uma configuração geométrica um pouco diferente da apresentada anteriormente. Agora a tira semi-infinita é construída horizontalmente, com uma voltagem unitária aplicada no eletrodo superior e zero no eletrodo inferior.

Figura 4.6 Seqüência da colocação de resistores verticais e horizontais para uma rede de largura M .

As correntes I_β são funções lineares da voltagem V_α , assim,

$$I_\beta = \sum_{\alpha} A_{\beta\alpha} V_\alpha \quad (4.29)$$

4.4.2.1 Efeitos do acréscimo de uma ligação horizontal

A equação (4.16) pode ser reescrita para a nova geometria quando acrescenta-se à tira uma nova ligação horizontal. Fazendo $V = 0$,

$$A_{L+1} = A_L (I + H A_L)^{-1} \quad (4.30)$$

fazendo $A_{L+1} \rightarrow A'$ e $A_L \rightarrow A$ tem-se:

$$A = A'(I + HA_L) \quad (4.31)$$

Tomando-se o elemento ij , tem-se;

$$[A'(I + HA)]_{ij} = A_{ij} = \sum_{u=1}^N A'_{iu} (I + HA)_{uj} = \quad (4.32)$$

$$= A'_{ij} + \sum_{u=1}^N A'_{iu} (HA)_{uj} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow A_{ij} = A'_{ij} + \sum_{u=1}^N A'_{iu} (HA)_{uj} \quad (4.33)$$

Colocando-se uma resistência horizontal R no sítio α , tem-se que;

$$H_{um} = R\delta_{\alpha u}\delta_{\alpha m}$$

Assim,

$$\sum_{u=1}^N A'_{iu} \sum_{m=1}^N H_{um} A_{mj} = R.A'_{i\alpha} A_{\alpha j}$$

Portanto a equação (4.28) pode ser reescrita como:

$$A_{ij} = A'_{ij} + R.A'_{i\alpha} A_{\alpha j} \quad (4.34)$$

fazendo-se $j = \alpha$ na equação (4.35),

$$\begin{aligned} A_{i\alpha} &= A'_{i\alpha} + R.A'_{i\alpha} A_{\alpha\alpha} \Rightarrow \\ \Rightarrow A'_{i\alpha} &= \frac{A_{i\alpha}}{1 + R.A_{\alpha\alpha}} \end{aligned} \quad (4.35)$$

Substituindo-se (4.36) em (4.35), tem-se;

$$A'_{ij} = A_{ij} - \frac{R.A_{ia}A_{aj}}{1 + R.A_{aa}} \quad (4.36)$$

4.4.2.2 Efeitos do acréscimo de uma ligação vertical

A equação (4.28) pode ser reescrita para a nova geometria quando acrescenta-se à tira de uma nova ligação vertical. Fazendo $A_{L+1} \rightarrow A''$, $A_L \rightarrow A'$ e $H = 0$;

$$A'' = V + A' \quad (4.37)$$

O elemento ij é dado por:

$$A''_{ij} = V_{ij} + A'_{ij} \quad (4.38)$$

A equação (4.26) fornece o elemento V_{ij} ;

$$V_{ij} = \left[\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta'_{ij} - \left[\frac{1}{v_i} \right] \delta'_{j,i+1} - \left[\frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta'_{j,i-1} \quad (4.26)$$

Com o acréscimo de uma resistência vertical R' unindo os sítios α e β , onde $\beta = \alpha - 1$, tem-se que,

$$\frac{1}{v_i} = \frac{1}{R'} \delta_{i+1,\alpha} = \frac{1}{R'} \delta_{i,\beta} \quad (4.39)$$

$$\frac{1}{v_{i-1}} = \frac{1}{R} \delta_{i,\alpha} \quad (4.40)$$

Substituindo-se as equações (4.40) e (4.41) na equação (4.26), temos;

$$V_{ij} = \frac{1}{R} [(\delta_{i,\beta} + \delta_{i,\alpha})\delta_{i,j} - \delta_{i,\beta}\delta_{j,i+1} - \delta_{i,\alpha}\delta_{j,i-1}] \quad (4.41)$$

Ou seja,

$$V_{ij} = \frac{1}{R} (\delta_{\alpha,i} - \delta_{\beta,i})(\delta_{\alpha,j} - \delta_{\beta,j}) \quad (4.42)$$

Substituindo-se a equação (4.43) na (4.39), tem-se;

$$A''_{ij} = A'_{ij} + \frac{1}{R} (\delta_{\alpha,i} - \delta_{\beta,i})(\delta_{\alpha,j} - \delta_{\beta,j}) \quad (4.43)$$

A condutividade Σ_N por unidade de comprimento de uma tira de largura N é dada por:

$$\Sigma_N = \lim_{L \rightarrow \infty} A_L(1,1) / L \quad (4.44)$$

O elemento $A_L(1,1)$ representa o fluxo total de corrente elétrica I_1 no sítio 1 da coluna L quando uma voltagem unitária é aplicada na linha 1 e voltagem zero na linha M (veja a Figura 4.6). A corrente I_1 cresce linearmente com L para $L \gg 1$. Assim, a equação (4.45) fornece a condutividade por unidade de comprimento para $L \rightarrow \infty$.

Capítulo 5

Simulação da Estrutura Polimérica e da Condução Alternada (Rede de Resistores)

5.1 Introdução

Neste capítulo apresentamos o desenvolvimento detalhado da aplicação do modelo e dos programas computacionais envolvidos na simulação da estrutura de materiais poliméricos e do processo de condução eletrônico nessas estruturas. As idéias fundamentais, que servem de base à simulação, foram apresentadas no Capítulo 4. O conceito de matriz de transferência entre uma coluna e outra será generalizado para matriz de transferência entre células. A estrutura polimérica será formada pela justaposição dessas células que permitirão o controle da densidade de ligações, uma vez que as cadeias poliméricas serão lineares de tamanhos que obedecerão a uma distribuição de massa molecular.

Os códigos em linguagem FORTRAN elaborados para analisar os mecanismos de condução foram baseados no modelo estatístico desenvolvido por Derrida *et al.* [24]. Os códigos consistem, basicamente, em construir redes bi e tridimensionais formadas por segmentos tipo resistor ou associação paralela resistor-

capacitor. Os resistores, cada um de valor igual a R_C , representam segmentos moleculares enquanto as associações $R_S C$ simulam o tempo envolvido nos saltos de portadores de carga entre dois sítios. No item seguinte vamos definir precisamente o significado de R_C , R_S e C . As redes simuladas formam estruturas poliméricas lineares que são submetidas a tensão alternada. A partir do método da matriz de transferência desenvolvido por Derrida [24] determinamos a resistividade elétrica dessas estruturas.

Neste capítulo, vamos apresentar três tipos de estrutura de rede:

(a) Bidimensional Desordenada

Construímos uma rede bidimensional onde os elementos de circuito, que representam segmentos moleculares, não possuem uma direção preferencial.

(b) Bidimensional ordenada

Construímos uma rede bidimensional onde esses segmentos, possuem uma direção preferencial de crescimento. O objetivo é simular uma amostra onde as moléculas são altamente estiradas ao longo da direção do plano dos eletrodos. Os resultados obtidos serão, no próximo capítulo, comparados com as medidas de condutividade realizadas por Ito *et al.* [23].

(c) Tridimensional desordenada.

Construímos redes tridimensionais que formam estruturas poliméricas não orientadas. Os resultados obtidos para esse tipo de rede serão comparados com medidas de resistividade complexa realizadas em filmes de polianilina.

5.2 Descrição geral dos modelos

Apresentamos aqui, o método utilizado que desenvolvemos para calcular a condutividade, ou a resistividade, complexa de uma rede bidimensional formada por resistores R_C e por associações em paralelo de um resistor e de um capacitor ($R_S C$). Essa rede simula, assim, uma estrutura polimérica e as suas interações. O resistor R_C representa um segmento de cadeia colocado entre dois sítios vizinhos. Ligações em série desses resistores formam uma cadeia molecular linear cuja resistência é o produto $m.R_C$, onde m é o número de unidades repetitivas, R_C da cadeia. O resistor R_S representa a resistência de saltos de portadores de carga, isto é, a resistência à transferência de cargas entre dois sítios consecutivos, e C a capacitância entre esses dois sítios consecutivos carregados com uma determinada quantidade de carga. O método aplicado em uma rede tridimensional é similar ao utilizado em duas dimensões.

Uma rede bidimensional pode ser construída a partir da justaposição de n células quadradas contendo $L \times L$ sítios. Cada sítio é conectado com os seus vizinhos por um dos quatro tipos de ligação: (a) resistência infinita; (b) resistência nula; (c) resistor R_C e (c) associação $R_S C$ em paralelo. Todos os sítios da primeira linha, assim como os sítios da última linha são conectados por resistências nulas para formar os eletrodos superior e inferior, respectivamente.

Apresentaremos a seguir o procedimento da construção da estrutura geométrica de uma célula típica da rede e do processo de condução. Essas etapas são ilustradas na Figura 5.1 e descritas abaixo:

Figura 5.1 Etapas da construção de uma rede formada por resistores, que representam segmentos de cadeia, e associações de um resistor e de um capacitor, que representam saltos de portadores de carga. (a) Sorteio de uma semente para o início do crescimento da cadeia; (b) construção da molécula; (c) análise da presença de saltos de portadores de carga; (d) construção da segunda molécula; (e) análise da presença de saltos de portadores de carga para a segunda molécula; (f) célula preenchida com a densidade de ligações desejada.

(a) Inicialmente, sorteia-se as coordenadas de um sítio que dará início ao crescimento da molécula, conforme mostra a Figura 5.1a. Esse sítio é denominado de *semente*.

- (b) A seguir, sorteia-se o número de ligações que definirá o tamanho da cadeia molecular, segundo uma distribuição gaussiana de comprimento de cadeias. Essa distribuição é baseada numa curva experimental de distribuição de massa molar obtida numa determinada síntese do polímero e adaptada ao tamanho da célula unidade que compõe a estrutura geométrica simulada. A partir do sítio que representa a semente, a cadeia será construída de forma aleatória conectando-se um resistor R_c entre dois sítios vizinhos até que o tamanho sorteado seja atingido. A Figura 5.1b mostra uma cadeia representada por segmentos azuis.
- (c) A partir da semente, para cada sítio da cadeia já construída, que possua um sítio vizinho ocupado, mas não pertencente à cadeia é sorteado a probabilidade de haver saltos de portadores de carga. Se houver saltos, os sítios serão conectados por uma associação em paralelo $R_s C$ (segmento tracejado em vermelho), conforme mostra a Figura 5.1c.
- (d) Repetem-se as etapas descritas nos itens (a) e (b) para a segunda molécula (Figura 5.1d).
- (e) Repete-se a etapa descrita no item (c), conforme mostra a Figura 5.1e.
- Foram permitidos saltos de portadores de carga entre um sítio da cadeia e um sítio pertencente a um eletrodo.

- (f) As etapas (a), (b) e (c) se repetem até que seja atingido a densidade de ligações preenchidas desejada (Figura 5.1f).
- (g) A partir de então, inicia-se o cálculo da resistividade (condutividade) complexa utilizando-se a técnica da matriz de transferência desenvolvida por Derrida *et al.*, como descrito no item 5.4.
- (h) Os valores das componentes da matriz de transferência são armazenados, assim como as informações da última coluna da célula.
- (i) A última coluna da primeira célula passa a ser a primeira coluna da segunda célula. A segunda célula é construída e a matriz de transferência atualizada.
- (j) O processo se repete até a n -ésima célula.

A Figura 5.2 ilustra o início da construção de uma rede bidimensional formada por células $L \times L$, onde L é o número de sítios contido em um dos lados da célula quadrada. As linhas azuis representam segmentos de cadeia e as linhas tracejadas vermelhas, os saltos de portadores de carga. A última coluna de cada célula passa a ser a primeira coluna da próxima célula. A conexão entre duas células é feita pela possibilidade de ocorrer saltos entre um sítio ocupado da última coluna de uma célula para um outro sítio ocupado pertencente à segunda coluna da célula adjacente.

Figura 5.2 Construção de uma rede bidimensional a partir da justaposição de n células $L \times L$. As linhas espessas horizontais representam os eletrodos formados por ligações que apresentam resistência nula. As linhas azuis representam segmentos de cadeias e as linhas tracejadas vermelhas, os saltos de portadores de carga.

5.3 Sistema desordenado bidimensional – DB

5.3.1 Estrutura

Como primeira aplicação, nós vamos analisar como varia a resistividade com a frequência do campo aplicado, numa estrutura bidimensional desordenada, como montada na seção anterior.

Os dados iniciais necessários para a execução do programa são: a dimensão da célula N , o número de células n , o valor central e largura da gaussiana que representa a distribuição da massa molecular do polímero, a densidade de ligações, a probabilidade p da existência de saltos de portadores de carga, a resistência de salto R_S , a resistência molecular R_C e a faixa de frequência usada nas medidas experimentais.

O número total de ligações possíveis de uma célula (NTL) é calculado para estabelecer o controle da densidade de ligações preenchidas da rede simulada pela equação:

$$NTL = 2N^2 - 5N + 3 \quad (5.1)$$

onde N é o número de sítios verticais ou horizontais da célula. No caso bidimensional, o limiar de percolação ocorre quando a densidade for de 0,5. Isto é, quando cinquenta por cento das ligações tiverem sido preenchidas por um resistor ou pela associação em paralelo de um resistor com um capacitor.

Nesse ponto é necessário obter o valor da impedância complexa de uma associação R_sC em paralelo, que representa a troca de carga entre dois sítios consecutivos ocupados, sendo estes, não conectados por um segmento molecular.

Sabendo-se que a impedância do resistor é $Z_R = R_s$ e que a impedância do capacitor é

$Z_C = \frac{-i}{\omega C}$, onde i é o número imaginário, ω a frequência angular, o valor da impedância

Z da associação R_sC em paralelo é determinado pela equação abaixo.

$$Z = \frac{R_s * (1 - i\omega.R_s.C)}{1 + (\omega.R_s.C)^2} \quad (5.2)$$

A construção da rede é feita através da justaposição de n células quadradas, cada célula contendo $L \times L$ sítios formando uma tira orientada. No código todos os sítios da linha 1, assim como todos os da linha L , são conectados por resistências nulas para formar o eletrodo superior e o inferior, respectivamente. A seguir, sorteia-se o tamanho

ℓ da cadeia polimérica obedecendo uma distribuição de probabilidade gaussiana centrada em ℓ_0 com dispersão $\Delta\ell$. A distribuição gaussiana pode ser obtida a partir de uma das equações abaixo.

$$\ell_1 = \sqrt{2 * \Delta\ell * \ln(X_1)} * \cos[2\pi * \Delta\ell * (X_2)] + \ell_0 \quad (5.3)$$

$$\ell_2 = \sqrt{2 * \Delta\ell * \ln(X_1)} * \sin[2\pi * \Delta\ell * (X_2)] + \ell_0 \quad (5.4)$$

onde X_1 e X_2 são valores aleatórios obtidos de uma distribuição uniforme entre 0 e 1.

Procede-se sorteando uma coordenada i onde se iniciará o crescimento da cadeia de comprimento ℓ (semente). Um dos sítios vizinhos mais próximo, e vazio, j é escolhido aleatoriamente. Esses dois sítios são conectados com um resistor R_C para formar um segmento da cadeia. O mesmo procedimento é realizado para o sítio vizinho mais próximo de j , e assim por diante. A finalização do crescimento ocorre quando a cadeia atinge o tamanho sorteado ℓ ou quando o crescimento é truncado por uma impossibilidade geométrica, que significa não ter vizinhos vazios. Após a finalização da construção da cadeia, sorteia-se para cada um dos seus sítios a probabilidade p_d de ocorrer saltos de portadores de carga para sítios vizinhos mais próximos, caso estes já estejam ocupados por um segmento de cadeia. Se houver saltos, conecta-se os sítios por uma associação em paralelo de um resistor R_c e de um capacitor C , que representa a impedância intercadeia Z . O objetivo é incorporar cargas induzidas em sítios das cadeias com os mecanismos de transferência de cargas, que do ponto de vista microscópico numa amostra polimérica, ocorre seja por salto assistido por fônons ou por tunelamento

dos portadores de carga. Consideramos a possibilidade de ocorrer saltos entre sítios de cadeias e os eletrodos, desde que estejam a uma distância de um parâmetro de rede.

Através do mesmo procedimento acima descrito, novas cadeias poliméricas são construídas nas células até que uma determinada concentração k de ligações da rede seja alcançada. Isto é, seja N_{SV} o número de sítios vazios, correspondendo às resistências infinitas, e N_{SP} o número de sítios preenchidos, igual ao número de resistências R_C mais o número de impedâncias Z , então, a concentração de ligação de rede $k = N_{sp} / (N_{sp} + N_{sv})$. Se $k = 0,5$ o sistema está no limiar de percolação de uma rede quadrada. Nesse ponto, a célula contém três tipos de ligações: resistência infinita (ausência de ligação), R_S para um resistor intracadeia, e Z a impedância do circuito R_SC .

5.3.2 Resistividade

Após a construção da célula, como mostrada na Figura 5.1f o cálculo da resistividade complexa inicia-se a partir da primeira coluna da célula, segundo o método elaborado por Derrida *et al* [24, 59], fazendo uso, portanto das equações abaixo:

$$A'_{ij} = A_{ij} - \frac{R.A_{i\alpha}A_{\alpha j}}{1 + R.A_{\alpha\alpha}} \quad (5.5)$$

$$A''_{ij} = A'_{ij} + \frac{1}{R} (\delta_{\alpha,i} - \delta_{\beta,i}) (\delta_{\alpha,j} - \delta_{\beta,j}) \quad (5.6)$$

$$\Sigma_{(nL+M)} = \lim_{(nL+M) \rightarrow \infty} A_{(nL+M)}(1,1) / (nL + M) . \quad (5.7)$$

Estas equações foram deduzidas no Capítulo 4 para o cálculo da condutividade de uma rede de resistores aleatórios e foram adaptadas para esse modelo. O elemento de matriz de transferência A_{ij} representa a condutância entre os sítios i e j da última coluna da rede e A'_{ij} a matriz atualizada devido ao acréscimo de cada ligação. R é o valor da resistência que em nosso modelo pode ser R_s ou Z (equação (5.2)) e o δ_{ij} é o delta de *Kronecker*. A equação (5.5) atualiza a matriz devido ao acréscimo de uma ligação horizontal e a equação (5.6) atualiza a matriz de transferência devido ao acréscimo de uma ligação vertical. A equação (5.7) fornece a condutividade por unidade de comprimento de uma tira de largura L e comprimento $(nL+M)$ onde n é o número da célula, L é o número de sítios contidas em uma linha da célula e M é a coluna da última célula em que se está realizando o cálculo da condutividade.

Ao terminar o cálculo da condutividade da célula $L \times L$ armazenam-se as informações da última coluna e todos os elementos da matriz de transferência para a correta construção da próxima célula. O processo se repete n vezes. Em nossas simulações usamos $n = 10^5$ células e $L = 15$.

Desde que a rede de resistores é construída no plano xy , a resistividade que será calculada pelo modelo é uma resistividade bidimensional, dada pela equação:

$$\rho_{||} = 1/\Sigma_{nL} \quad (5.8)$$

onde n é o número de células e L o número de sítios contida em uma linha da célula. Entretanto, ela é proporcional à resistividade tridimensional ρ , conforme a equação a seguir:

$$\rho_{||} = \rho/\Delta c \quad (5.9)$$

onde Δc é uma espessura de uma amostra muito fina, na direção do eixo z [60]. Aqui, Δc representa o número de colunas na direção z e é igual a 1. Desta forma, o nosso modelo pode ser usado para explicar os mecanismos de condução elétrica de uma amostra tridimensional.

5.3.3 Medidas de corrente alternada

O passo seguinte foi obter a curva de resistividade sob campo alternado em amostras construídas pela justaposição de 10^5 células. Na simulação, o código gera arquivos que contém as informações relativas à estrutura de uma determinada célula, e os valores das componentes real e imaginária da condutividade.

A partir dos arquivos contendo as coordenadas das cadeias e dos saltos de portadores de carga pode-se esquematizar a estrutura de uma determinada célula. Um segmento da rede formado por resistores R_C e por associações em paralelo de um resistor e um capacitor ($R_S C$) é mostrado na Figura 5.3. A rede foi construída pela justaposição

de 10^5 células 15×15 . Cada célula contém cadeias cujo tamanho obedece uma distribuição gaussiana onde o valor central é $\ell_0 = 6$ e a largura de $\Delta \ell = 6$.

Figura 5.3 A n ésima célula 15×15 de uma rede. O valor central da gaussiana para a distribuição de tamanho utilizada foi $\ell_0 = 6$ e a largura de $\Delta \ell = 6$. As linhas azuis representam a cadeia polimérica (resistor R_c) e as vermelhas representam o salto intercadeia (circuito R_sC). As duas linhas espessas em preto são os eletrodos.

Realizamos algumas simulações de medidas de resistividade utilizando a técnica descrita na seção 4.4.2. A Figura 5.4 mostra uma série de resultados da componente real da resistividade $\rho_{||}$ tendo como parâmetros p_d , R_c e R_s num intervalo de frequência usual em medidas experimentais.

Figura 5.4 A resistividade longitudinal $\rho_{||}$ como função da frequência f para vários valores de: (a) parâmetro de dopagem p_d ; (b) resistência intracadeia R_c ; (c) resistência intercadeia R_s e capacitância $C = 1$ nF; (d) concentração k .

Em todas as medidas de resistividade, observam-se dois patamares, isto é, regiões onde a resistividade não varia com a frequência f . Um em baixas frequências, onde o valor da resistividade é elevada e usualmente denominado de resistividade dc, e outro para altas frequências, onde o valor da resistividade é bem menor, (aproximadamente sete ordens de grandeza). Entre esses dois patamares há uma região onde a resistividade decresce linearmente com a frequência, no gráfico log-log. Quando se considera o valor R_s constante, a resistividade decai com a frequência obedecendo aproximadamente a relação $\rho_{||} \propto f^{-\nu}$ com $\nu \cong 1.9$.

As Figura 5.4a, 5.4b e 5.4c correspondem às simulações executadas na concentração $k = 0,5$ e elas mostram, respectivamente, a influência do parâmetro de dopagem p_d , da resistência intracadeia R_c , e da resistência intercadeia R_s no comportamento da resistividade $\rho_{||}(f)$. A resistência R_s é responsável pela grande variação do patamar da resistividade a baixas frequências, a resistência R_c é responsável pela variação do patamar a altas frequências e o parâmetro p_d desloca toda a curva para

cima ou para baixo. A Figura 5.4d foi obtida fixando-se os valores p_d , R_c e R_s , para dois valores diferentes de concentração $k = 0,5$ e $k = 0,6$. O aumento de k simplesmente desloca toda a curva da resistividade para baixo de modo independente da frequência. Isto é esperado desde que o aumento de k é equivalente a substituir um número de ligações vazias (resistência infinita) por ligações preenchidas (resistência finita). Note que os efeitos do aumento de k ou p_d são muito similares, ambos são independentes da frequência e diminuem o valor da resistividade. Como a concentração k essencialmente não altera a forma das curvas, as simulações foram executadas em $k = 0,5$.

5.4 Sistema ordenado bidimensional - OB

Apresentamos aqui o nosso modelo estatístico ligeiramente modificado que desenvolvemos com o objetivo de reproduzir às medidas de condutividade alternada de filmes de poliacetileno obtidas por Ito *et al.* [23]. Eles estudaram os mecanismos de condução para o poliacetileno sintetizado pelo método de Shirakawa (S-PA) [36] e para o poliacetileno altamente estirado (hs-PA), sintetizado a partir de um agente catalítico a alta temperatura. Os dados experimentais obtidos da condutividade complexa σ^* do hs-PA, usando parâmetros reduzidos, levam a uma única curva denominada de curva *master*. Enquanto que para os dados experimentais do S-PA não mostram tal universalidade. A diferença nos mecanismos de condução entre o hs-PA e o S-PA é atribuída às suas diferenças morfológicas. Primeiro descreveremos o procedimento para

a construção da rede ordenada bidimensional e em seguida aplicamos o nosso modelo aos dados experimentais obtidos por Ito *et al.* [23].

O procedimento para a construção de rede ordenada bidimensional é semelhante ao que foi descrito no item 5.2, com a diferença de que as ligações moleculares podem ser colocadas na célula com uma probabilidade p_h na direção horizontal diferente da probabilidade p_v na direção vertical, sendo $p_h + p_v = 1$. No código foi colocada a condição de que os tamanhos das moléculas devem obedecer uma distribuição gaussiana de massa molecular. Dessa forma, foi permitida a possibilidade da molécula se dobrar através de uma ligação transversal, evitando o seu truncamento. A percentagem máxima que se pode conseguir na orientação das moléculas é de 95%. Uma amostra de um polímero altamente estirado é também representada por uma rede de resistores e associações em paralelo de um resistor e um capacitor, de maneira completamente semelhante ao montado no caso desordenado. A rede foi construída pela justaposição de n células quadradas, cada célula com $L \times L$ sítios, formando uma tira orientada horizontalmente, conforme mostra a Figura 5.5. Os traços azuis representam segmentos de moléculas e o segmento em vermelho representa a probabilidade de saltos de portadores de carga.

Figura 5.5 A n ésima célula 15×15 de uma rede. O valor central da gaussiana para a distribuição de tamanho utilizada foi $l_0 = 6$ e a largura de $\Delta l = 6$. As linhas azuis representam a cadeia polimérica (resistor R_c) e as vermelhas representam o salto intercadeia (circuito R_sC). As ligações horizontais têm 95% de probabilidade de ocorrer. As duas linhas espessas em preto são os eletrodos.

De maneira semelhante são obtidas as curvas de ρ' e ρ'' como observadas na Figura 5.4. As componentes real e imaginária da resistividade, tiveram o mesmo comportamento em relação aos parâmetros p_d , R_C e R_S num intervalo de frequência usual em medidas experimentais.

5.5 Sistema desordenado tridimensional - DT

5.5.1 Estrutura

Nessa seção veremos um modelo estatístico tridimensional, semelhante ao modelo bidimensional, que reproduz os dados experimentais. Analisaremos as diferenças básicas desses modelos através dos resultados teóricos obtidos.

O código para o cálculo da resistividade complexa volumétrica inicia-se com a atribuição de valores aos dados de entrada que são: a dimensão N da célula, o número de células, o valor central e largura da gaussiana (representa a distribuição da massa molecular do polímero), a densidade de ligações, a probabilidade da existência de saltos de portadores de carga, a resistência de salto intercadeia, a resistência molecular e a faixa de frequência de medida.

O número total de ligações disponíveis na célula tridimensional $N \times N \times N$ pode ser calculado para o controle da densidade de ligações através da equação:

$$NTL = 3N^3 - 8N^2 - 3N + 2 \quad (5.10)$$

onde N é o número de sítios contidos em uma das arestas da célula cúbica. Cada ligação pode ser preenchida, como nos casos anteriores, com um resistor ou com uma associação em paralelo de um resistor e um capacitor (circuito RC). As ligações com ausência destes são preenchidos com um resistor de resistência infinita, exceto as ligações pertencentes aos eletrodos. Os valores da impedância complexa da associação em paralelo são calculados a partir da equação (5.2).

$$Z = \frac{R_s * (1 - i\omega.R_s.C)}{1 + (\omega.R_s.C)^2} \tag{5.2}$$

Uma das grandes dificuldades dessa simulação num sistema tridimensional é a complexidade relacionada ao armazenamento e processamento dos dados pelo computador. Para superar essas dificuldades vamos definir duas variáveis indexadas para armazenar as coordenadas X, Y, e Z dos sítios de uma matriz NxNxN na forma de um único número, obtidas pelas equações (5.11) e (5.12). A variável MP(I) (mapa) informa quais sítios estão vazios e quais estão ocupados e a variável CO(I) (coordenada) fornece as coordenadas correspondente ao índice I. Elas são expressas como:

$$CO(I) = X * 1,0E4 + Y * 1,0E2 + Z \tag{5.11}$$

$$MP(I) = X * 1,0E4 + Y * 1,0E2 + Z \tag{5.12}$$

O índice I, definida pela equação (5.13) relaciona uma posição vetorial da variável indexada para cada elemento X,Y,Z de uma matriz, e é dado pela expressão:

$$I = (X - 1) * N^2 + NY + Z - N \tag{5.13}$$

Como exemplo, nós tomamos o sítio definido pelas coordenadas (15, 1, 10) numa rede cúbica de N = 15, que tem índice I = 3160. Dessa forma, tem-se:

MP(3160) = 150110

(para um sítio vazio),

MP(3160) = 0

(para um sítio ocupado)

e

CO(3160) = 150110

Quando os valores de X, Y, Z forem requeridos, é necessário resolver as seguintes equações:

$$X = INT[CO(PO)/1,0E4] \quad (5.14)$$

$$Y = INT\{100,0 * [(CO(PO)/10000,0) - (INT(CO(PO)/10000,0))]\} \quad (5.15)$$

$$Z = INT\{100,0 * [1,0E-3 + (CO(PO)/100,0) - INT(CO(PO)/100,0)]\} \quad (5.16)$$

Desta forma é possível ter o controle linear de todos os sítios da rede cúbica e somente os sítios vazios serão utilizados na construção das moléculas e dos saltos de portadores de carga. A partir de MP(I) é gerado um arquivo contendo somente as coordenadas dos sítios vazios SV(J). Assim, foi possível sortear somente os sítios vazios, através do índice J, para gerar a semente e os sítios que formam os segmentos moleculares. Esse procedimento facilita muito o processamento de cálculo, economizando um tempo significativo de CPU.

A construção de um filme polimérico, em uma rede tridimensional, inicia-se pela construção de uma célula cúbica NxNxN, sendo que os sítios e as ligações do topo e da base da célula formam os eletrodos superior e inferior, respectivamente, conforme mostra a Figura 5.6. A rede tridimensional é formada através da justaposição de n células. Em nossas simulações utilizamos 10^3 células. A seguir é sorteado um sítio (semente) através do índice J e da variável SV(J) e o tamanho da molécula a partir da equação (5.4). Para cada sítio são selecionados somente os sítios vizinhos vazios e armazenados na variável VZ(I). Na direção do eixo x, tomamos os valores $X = X - 1$ e $X = X + 1$ e fixamos as outras coordenadas Y e Z e utilizamos a equação:

$$VZ(I) = X * 1,0E4 + Y * 1,0E2 + Z \quad (5.17)$$

Figura 5.6 Uma célula tridimensional de $N = 4$ (número de sítios) entre dois eletrodos

Procedimentos similares são realizados para as direções y e z . Estes são sorteados para definir a direção do crescimento da molécula. Com a ocupação do sítio sorteado, atribui-se 1,0 para o sítio preenchido $SP(I)$ e 0 para a variável $MP(I)$. Conecta-se um resistor R_c entre os sítios para representar a resistência de uma cadeia molecular. As coordenadas pertencentes à molécula são armazenadas em uma variável $SM(M)$ (segmento molecular) onde M é o número do segmento. A seguir, repete-se o mesmo procedimento até que o tamanho da molécula seja alcançado ou tenha o seu crescimento obstruído por uma limitação geométrica (ausência de sítios vizinhos livres). Após o término da construção da cadeia molecular, a partir da semente e acompanhando a sequência do segmento molecular $SM(M)$, sorteia-se a probabilidade de ocorrer saltos de portadores de carga p_d para cada sítio vizinho ocupado. Se houver saltos, conecta-se os sítios por uma associação em paralelo de um resistor R_c e de um capacitor C que representa a impedância intercadeia Z .

Na rede tridimensional, segmentos de moléculas e saltos de portadores de carga têm a liberdade de serem colocados numa rede cúbica tridimensional. O limiar de percolação para ligações é de 0,2488, menor, portanto, que na da rede quadrada onde esse limiar é de 0,5.

Figura 5.7 Uma célula 8x8x8 com valor central da gaussiana para a distribuição de tamanho $l_0 = 3$ e a largura de $\Delta l = 3$. As linhas azuis representam a cadeia polimérica (resistor R_c) e as vermelhas representam o salto intercadeia (circuito R_iC).

Uma barra horizontal foi construída pela justaposição de n células cúbicas com $N \times N \times N$ sítios. A Figura 5.7 mostra uma célula com $N = 8$ em que o valor central da gaussiana para a distribuição de tamanho foi de $l_0 = 3$ e a sua largura de $\Delta l = 3$.

5.5.2 Resistividade

O cálculo da resistividade de uma rede formada por células cúbicas justapostas é similar ao cálculo realizado para a se obter o valor da resistividade no caso

bidimensional. Após o final da construção de cada célula, é realizada a atualização do valor da resistividade. De acordo com a orientação das coordenadas da Figura 5.6, usamos a equação (5.5) para todas as ligações x e a equação (5.6) para todas as ligações y e z. Para cada coordenada (x,y,z) é verificado a presença de ligações nas três coordenadas. Para cada ligação adicional, o cálculo da resistividade é atualizado. O valor da resistividade complexa é determinado pelo inverso da equação (5.7). De maneira semelhante ao caso bidimensional, são obtidas as curvas de da componente real da resistividade ρ' e da componente imaginária ρ'' como observadas na Figura 5.4.

Capítulo 6

Resultados Experimentais e Ajustes

6.1 Introdução

Como discutido no item 3.3.2, mecanismos de condução envolvidos em sistemas desordenados são, em princípio, controlados por sítios onde os portadores podem residir por um determinado tempo. Após esse tempo os portadores, estimulados termicamente, ou saltam as barreiras de potencial ou tunelam por ela (caso puramente eletrônico) até um outro sítio. Esse processo ocorre continuamente no volume do material e sob campo aplicado a probabilidade de saltos acontecerem na direção do campo é maior gerando condutividade elétrica. Como, no sistema desordenado, se espera uma distribuição de alturas de barreiras de potencial e também uma relativa à distância entre os sítios, é difícil encontrar uma técnica experimental que identifique diretamente as características específicas desses mecanismos.

Sob campo alternado pode-se, entretanto, realizar uma análise espectroscópica dos mecanismos de condução em se variando a frequência do campo elétrico aplicado. Com isso podemos relacionar a frequência do campo f com o inverso do tempo de espera f_i . Essa “frequência” f_i dá uma idéia dos valores da taxa de

transferência de um portador entre dois sítios: um doador e um aceitador. Portanto a técnica de medida de resistividade alternada é um método adequado ao estudo de suas propriedades de condução elétrica.

Neste capítulo apresentaremos medidas de resistividade alternada de amostras de polianilina, levemente dopadas em soluções aquosas de HCl , para diferentes valores de temperatura. Apresentaremos os resultados obtidos da aplicação dos modelos descritos no capítulo anterior. Os modelos, desordenado bi (DB) e tridimensional (DT) foram aplicados em medidas de resistividade de filmes de polianilina levemente dopados. O modelo ordenado bidimensional (OB) foi aplicado em medidas de condutividade, obtidas por Ito *et al*, realizadas em filmes de poliacetileno não estirado S-PA e em filmes altamente estirados hs-PA.

6.2 Medidas em amostras de polianilina

As medidas de resistividade complexa foram realizadas em amostras de polianilina para diferentes graus de dopagem e em diferentes temperaturas. A amplitude da tensão aplicada foi de 0,5 V e o intervalo de frequência foi de 0,1 até $1,0 \times 10^7$ Hz. Os gráficos da Figura 6.1 mostram as componentes real e imaginária da resistividade como função da frequência para diferentes valores de temperatura. As amostras usadas tinham espessuras em torno de 15 μm e foram dopadas por mergulho em solução aquosa de concentração de 0,1M de HCl , por um período de 20 minutos. Os contatos elétricos

foram metalizados por evaporação de ouro, em vácuo, de área igual a 0,19 cm², em ambas faces da amostra. Essa estrutura é do tipo capacitor plano de placas paralelas.

Figura 6.1 Componente real e imaginária da resistividade obtidas como função da frequência em filmes de polianilina. As amostras foram dopadas em solução de *HCl* com concentração de 0,1 M por 20 minutos. As medidas de resistividade foram realizadas para diferentes temperaturas.

Analisando as curvas $\log \rho' \times \log f$, da componente real, observa-se um patamar em baixas frequências e uma queda linear da resistividade para frequências mais elevadas, queda essa que ocorre a partir de uma determinada frequência f_c , a qual é maior quanto maior for a temperatura (isto é, menor for a resistividade dc). Há também um intercruzamento dessas curvas de maneira que em frequências baixas o valor da resistividade é maior quanto menor for a temperatura e para frequências mais elevadas, a componente real da resistividade é um pouco maior à medida que a temperatura diminui. É importante notar que a inclinação da queda da resistividade não depende da temperatura.

As medidas da componente imaginária da resistividade apresentam um máximo, próximo à f_c , o qual decresce em intensidade com o aumento da temperatura. O valor da frequência do máximo aumenta com a temperatura evidenciando sua relação com f_c . Após o máximo o valor da resistividade imaginária também decai linearmente com a frequência, no gráfico *log-log*, igualmente para qualquer temperatura.

Medidas de resistividade complexa, similares às mostradas na Figura 6.1, foram realizadas também em amostras levemente dopadas. A dopagem foi realizada através da imersão dos filmes de polianilina em solução aquosa de *HCl* de concentração 0,1M, por um período de 60 segundos. Os resultados são apresentados na Figura 6.2, mostram as componentes real e imaginária da resistividade em função da frequência.

Figura 6.2 Componente real e imaginária da resistividade obtidas como função da frequência em filmes de polianilina. As amostras foram dopadas em solução de *HCl* com concentração de 0,1 M por 60 segundos. As medidas de resistividade foram realizadas para diferentes temperaturas.

Comparando os resultados da Figura 6.1 e da Figura 6.2 observamos que os comportamentos das componentes real e imaginária, em função da frequência e da

temperatura, mantém as mesmas características mesmo as amostras apresentando tempo de imersão muito diferente. As variações das resistividades com a temperatura nas amostras menos dopadas são, entretanto, menos acentuadas. Ainda na Figura 6.2, numa observação mais detalhada, podemos notar que a resistividade real parece tender a um valor limite, independente da frequência, para altos valores de frequências. Este resultado estaria em concordância com a existência de dois patamares de resistividade, uma em baixas e outra em altas frequências, como mostrado pela simulação das medidas no item 5.3.3.

Medidas de resistividade como função da frequência feitas em 300 K para três diferentes concentrações de *HCl* (0,01, 0,1 e 1,0 M) são mostradas na Figura 6.3. As amostras foram imersas por um período de 60 e 120 segundos.

Figura 6.3 Componentes real da resistividade obtidas como função da frequência de filmes de polianilina. As amostras foram dopadas em solução de *HCl* com concentração de 0,1, 0,01 e 0,001 M por 60 segundos. As medidas de resistividade foram realizadas a 300 K.

As curvas de resistividade apresentadas na Figura 6.3 mostram a presença de um intercruzamento em frequências relativamente baixas para as duas amostras mais levemente dopadas e uma tendência de saturação em frequências mais elevadas concordando com resultados da simulação apresentados na Figura 5.4, indicando que nessa região de dopagem, o efeito intercadeia é dominante. Quando no regime de baixa dopagem, observa-se que os valores da resistividade real, em altas frequências, são independentes do grau de dopagem.

A resistividade real das cadeias moleculares diminui no regime de dopagem elevada. Em altas frequências, esta depende do grau de dopagem. A variação de resistividade $\Delta\rho'$, que é a diferença dos valores da resistividade real entre os dois patamares, é igual a zero. A condutividade alternada é independente da frequência f e dependerá apenas do grau de dopagem e da temperatura.

No regime de dopagem intermediária, observam-se variações nos valores da resistividade real, tanto para baixas quanto para altas frequências. Isso ocorre porque a condutividade inter e intramolecular são dependentes do grau de dopagem. Uma análise mais detalhada da Figura 6.3, para o tempo de imersão de 120 s, indica que poderá haver um segundo intercruzamento para valores mais elevados de frequência.

O modelo desordenado bidimensional e tridimensional, descritos no Capítulo 5, serão ajustados para três medidas de resistividade complexa como função da dopagem e da temperatura. Essas medidas mostram o comportamento das componentes real e imaginária da resistividade alternada de filmes de polianilina sob diferentes condições de dopagem e temperatura.

Figura 6.4 Dependência das partes real e imaginária da resistividade com a frequência. Medidas realizadas em amostras de polianilina para dois níveis de dopagem e dois valores de temperatura

A Figura 6.4b apresentam medidas de resistividade em função da frequência obtidas a 300K e realizadas em filmes dopados em solução aquosa de HCl de concentração 0,01M e de 0,1M, respectivamente. Figura 6.4a e Figura 6.4c mostram medidas de resistividade em função da frequência obtidas a 300K e 200K, respectivamente e realizadas em filmes dopados em solução aquosa de HCl de concentração 0.1M.

6.3 Ajustes

As simulações foram realizadas para três tipos de rede: Desordenado Bidimensional (DB), Desordenado Tridimensional (DT) e Ordenado Bidimensional (OB). Os resultados foram obtidos através das simulações de medidas de resistividade

alternada em filmes de polianilina levemente dopada com HCl, para diferentes temperaturas e graus de dopagem para as redes DB e DT. A rede OB foi utilizada para simular medidas de condutividade realizada por Ito *et al* em filmes de poliacetileno não estirado S-PA e altamente estirado hs-PA.

6.3.1 Resultados do Modelo DB para a polianilina

O comportamento do resistividade real ρ' e a resistividade imaginária ρ'' para amostras de polianilina foram apresentadas como função da frequência na Figura 6.4 para dois níveis de dopagem e dois valores de temperatura. O modelo reproduz estas curvas, fixando-se os valores de R_c e p_d e tendo uma resistência intercadeia R_s dependente da frequência como mostra a Figura 6.5e seus *insets*.

Figura 6.5 Parte real e imaginária (ρ' e ρ'') da resistividade longitudinal simulada (linhas verdes e vermelhas, respectivamente) como função da frequência f . A resistência intercadeia R_s deve depender da frequência como mostrado nos *insets*. As linhas tracejadas correspondem aos valores extrapolados pelo modelo.

A Figura 6.5a (medida m_1) foi obtida com $R_c = 0,5$ e $p_d = 0,21$, a Figura 6.5b (medida m_2), com $R_c = 0,2$ e $p_d = 0,18$ e a Figura 6.5c (medida m_3) com $R_c = 0,5$ e $p_d = 0,21$, os mesmos valores utilizados para se obter as curvas da Figura 6.5a, mas com diferente valor de R_s . Em baixas frequências R_s de m_3 é dez vezes maior que de m_1 (veja *inset* da Figura 6.5a e 6.5c). Então desses resultados pode se concluir que: (i) o aumento da dopagem pode ser simulado pela diminuição de R_c ou pelo aumento de p_d e (ii) a diminuição da temperatura faz aumentar a resistividade da amostra, como era esperado. A resistência R_c representa o mecanismo de condução ao longo de uma única cadeia. Essa resistência não deve variar, ou variar muito pouco, com a temperatura (veja, por exemplo, o modelo de SSH [61]), mas é muito sensível ao grau de dopagem. O parâmetro de dopagem p_d muda com o grau de dopagem como pode ser visto nas curvas das Figura 6.5a e Figura 6.5b, mas é independente da frequência.

6.3.2 Resultados do modelo DB para o poliacetileno

O modelo bidimensional reproduziu as medidas de condutividade real e imaginária, como função da frequência, obtidas em amostras de poliacetileno para as temperaturas de 118 e 188 K. Essas medidas foram realizadas por Shirakawa *et al.* e são mostradas na Figura 6.6.

Figura 6.6 Parte real e imaginária ($\rho'_{||}$ e $\rho''_{||}$) da condutividade alternada do poliacetileno não orientado como função da frequência f , para $T = 118\text{ K}$ e 188 K . A resistência intercadeia R_S deve depender da frequência como mostrado nos *insets*.

As medidas simuladas da condutividade complexa foram obtidas através da justaposição de 10000 células 15×15 . A distribuição do tamanho molecular obedeceu a uma gaussiana de altura 6 e de largura 6. A probabilidade de dopagem p_d foi se 5,2% e a resistência da cadeia $R_C = 1,5 \times 10^{-5} \Omega$. O único parâmetro que diferencia as simulações das medidas de condutividade realizadas em diferentes temperaturas é a resistência de salto R_S .

6.3.3 Resultados do modelo OB para o poliacetileno

Após a reprodução das medidas de condutividade realizadas Ito *et al*, obtivemos informações da disposição das moléculas e dos saltos de portadores de carga em uma amostra polimérica representada teoricamente por uma rede bidimensional, e informações do comportamento da resistividade de saltos com a frequência.

A Figura 6.7 mostra a reprodução dos dados experimentais de filmes de poliacetileno levemente dopado altamente estirado pelo modelo estatístico fixando os valores de $R_C = 1,0$ e $p_d = 0,3$ e tendo a resistência intercadeia R_S dependente da frequência como são mostrados nos *insets*.

Figura 6.7 Dependência das partes real e imaginária da resistividade com a frequência. Medidas experimentais realizadas em amostras altamente estiradas de PA para três valores de temperatura [23]. Os pontos pretos e verdes representam medidas teóricas obtidas a partir do modelo descrito no item 6.2.

A condutividade complexa dada por: $\sigma^* = i\omega \epsilon_0 \epsilon^*$ é reescrita usando-se os parâmetros reduzidos $\sigma^* / \sigma(0)$ e $f \epsilon_0 / \sigma(0)$:

$$\sigma^* / \sigma(0) = i[f \epsilon_0 / \sigma(0)] \epsilon^* \quad (6.1)$$

Aqui ω é a frequência angular e ϵ_0 é a permissividade no vácuo. As curvas de condutividade real em função da frequência são proporcionais a f^s onde s é a inclinação na faixa de frequências maiores que f_c que é grosseiramente estimado como sendo a frequência crítica onde há uma inflexão das medidas da condutividade real.

Com as coordenadas adimensionais descritas pela equação (6.1) traçamos as curvas de condutividade real σ' e as comparamos com a curva *master* obtida por Ito *et al.* [23] em filmes de poliacetileno altamente estirados. Na Figura 6.8 são apresentados os resultados para a condutividade real do poliacetileno altamente estirado em três temperaturas: 86K, 133K e 188K.

Figura 6.8 Reprodução da curva master, obtida por Ito *et al.*, de $\text{Re}[\sigma^*/\sigma(0)]$ como função de $f\varepsilon_0/\sigma(0)$, para amostras altamente estiradas do poliacetileno.

Esses resultados indicam que a inclinação s de f^s é independente da temperatura e que o processo de condução ocorre através do mecanismo *hopping* isoenergético entre sítios equivalentes devido à alta estrutura ordenada. Assim o mecanismo de condução no poliacetileno estirado pode ser atribuído ao *hopping* (assistido por fônons) de sólitons carregados entre cadeias do poliacetileno.

6.3.4 Resultados do modelo DT para a polianilina

A resistência intercadeia R_S em uma rede cúbica, mostrada no destaque Figura 6.9 depende da frequência da mesma forma que no caso bidimensional. A mesma explicação pode ser dada para o comportamento da resistência intercadeia de uma rede tridimensional. Isto é, os processos intercadeias dependem da distribuição de barreira de energia para cada valor de frequência do campo elétrico aplicado.

Figura 6.9 Medidas de resistividade complexa como função da frequência f realizadas em amostras de Pani. Na figura temos os gráficos: (a) amostra levemente dopada e $T = 300$ K, (b) amostra não dopada e $T = 300$ K, e (c) amostra levemente dopada e $T = 200$ K. Para reproduzir as curvas, a resistência intercadeia R_S deve depender da frequência conforme mostrado em destaque. As linhas tracejadas correspondem aos valores extrapolados de R_S .

A Figura 6.9a e a Figura 6.9b mostram as medidas experimentais realizadas a 300 K em amostras de polianilina levemente dopada e não dopada, respectivamente; enquanto que a Figura 6.9a e a Figura 6.9c mostram medidas experimentais realizadas a 300 K e a 200K, respectivamente, em amostras de polianilina levemente dopada. As

reproduções das curvas foram obtidas a partir do modelo teórico simulando amostras tridimensionais de cadeias desordenadas espacialmente. As curvas da Figura 6.9 foram reproduzidas utilizando os valores de R_S para cada frequência correspondente, mostrada em destaque no canto superior direito. Os valores para os ajustes foram: $R_C = 0,7$ e $p_d = 0,11$ para a Figura 6.9a, $R_C = 2,8$ e $p_d = 0,075$ para a Figura 6.9b e $R_C = 0,7$ e $p_d = 0,11$ para a Figura 6.9c. As simulações foram usadas barras formadas por 1000 células cúbicas com $N = 8$.

Capítulo 7

Discussão e Conclusão

7.1 Introdução

A idéia fundamental deste trabalho foi a de usar métodos estatísticos modernos de simulação de rede polimérica ao estudo da condutividade alternada de polímeros de condução eletrônica. Pela primeira vez, foi possível separar o mecanismo de transporte intermolecular do mecanismo intramolecular usando como ferramenta a condutividade alternada. Desta forma, através do conceito de distribuição de barreiras de potencial, pudemos explicar como ocorrem os processos de condução por *hopping* em polímeros condutores não dopados e levemente dopados.

O objetivo foi, portanto, alcançado, pois não só conseguimos reproduzir a “polimerização” e as respostas de condutividade em função da frequência de um campo externo aplicado, como também, variar parâmetros como grau de dopagem e temperatura.

Neste capítulo vamos apresentar uma discussão mais detalhada dos mecanismos de condução por *hopping* para dois casos:

- (i) Quando os níveis de energia são isoenergéticos e a estrutura polimérica é ordenada (poliacetileno altamente estirado) e desordenada (poliacetileno não estirado).
- (ii) Quando a estrutura polimérica é desordenada e os níveis de energia são isoenergéticos (poliacetileno) e não-isoenergéticos (polianilina).

7.2 Níveis de energia isoenergéticos

Visto que, no caso do modelo de estrutura eletrônica do poliacetileno trans, existe na cadeia polimérica um defeito tipo sólton cujo nível energético se encontra no meio da banda proibida e que o mecanismo de condução ocorre via *hopping* entre esses níveis, esse material, em princípio pode ser considerado, nesses termos, como de transporte através de sítios isoenergéticos. Entretanto, pode acontecer a existência de outros tipos de defeitos conformacionais que violam essa igualdade energética dos sítios que são oriundos de desordem na estrutura morfológica do material ou mesmo devido à temperatura. Vamos aqui esboçar as idéias que dão suporte ao modelo apresentado no Capítulo 6 para o poliacetileno tanto para o de estrutura desordenada quanto para o mais ordenado (filmes altamente estirados).

O diagrama mostrado na Figura 7.1 dá uma visão esquemática do modelo de distribuição de barreiras de potencial para o poliacetileno altamente estirado para três temperaturas diferentes. As barreiras *hopping* intercadeias (ou tunelamento assistido por fônons) W_S estão representadas em azul. As energias dos portadores de carga de cada

sítio, em vermelho. Os segmentos em preto representam as energias médias dos portadores de carga de cada sítio.

Nesse esboço a diferença entre as energias dos níveis, $\Delta\varepsilon$, é zero, para a temperatura T_1 , e diferente de zero para T_2 e T_3 . Existe uma pequena dispersão, $\rho(\Delta\varepsilon)$, de valores de $\Delta\varepsilon$ a qual aumenta com a temperatura.

Figura 7.1 Diagrama de uma distribuição de barreiras de potencial para filmes de poliacetileno altamente estirados. A condução se dá basicamente por processos *hopping* intermoleculares em toda a faixa de frequência.

O modelo descrito no item 6.3.3, que é baseado nas idéias do esquema da Figura 7.1, reproduz os resultados obtidos com o poliacetileno altamente estirado, gerando a curva *master* da Figura 6.8. Essa curva reflete uma dependência particular de R_S com a frequência em que a região de decaimento $\log R_S \times \log f$ mantém a inclinação que independe da temperatura. No trabalho de Ito *et al* [23] este fato está ligado ao espectro de relaxação $H(\tau)$ que segundo o seu modelo obedece à relação $H(\tau) \propto \tau^\alpha$, onde α , no caso do poliacetileno altamente estirado, não varia com a temperatura. Nos resultados obtidos por Ito *et al*, o campo elétrico é aplicado na direção normal a de estiramento do filme, sendo, portanto, perpendicular às cadeias poliméricas. A condutividade se dá essencialmente por saltos intermoleculares de portadores de carga em toda faixa de frequência. O processo intramolecular pouco deve contribuir para a condutividade *hopping* uma vez que as cadeias moleculares estão, em sua grande maioria, dispostas transversalmente ao campo elétrico alternado.

A Figura 7.2 mostra que a resistência de saltos R_S diminui de intensidade à medida que a temperatura aumenta, e que a inclinação no gráfico $\log R_S \times \log f$, é a mesma para frequências maiores que a frequência crítica f_c , independente da temperatura. Isso foi observado ao analisar as curvas dos *insets* da Figura 6.7, e que aqui são reproduzidas na Figura 7.2.

Figura 7.2 Comportamento da resistência de saltos de portadores de carga como função da frequência. Para frequências maiores que f_c as curvas apresentam uma inclinação que não depende da temperatura. Isso indica que o mecanismo de condução pode ser descrito por *hopping* isoenergéticos em uma estrutura altamente ordenada.

O comportamento da resistência de saltos R_S com a frequência f da Figura 7.2 pode ser entendida com a ajuda dos diagramas de barreiras de potencial mostrados na Figura 7.1. Como a dispersão de W_S é muito pequena e praticamente não se altera com a temperatura e que a distribuição $\rho(\Delta\epsilon)$ também é pequena, o “número” de barreiras de potencial que influenciam o movimento dos portadores de carga é basicamente o mesmo para todas as temperaturas. Assim, a resistência de saltos R_S , se por um lado diminui com a temperatura, por outro decresce com a mesma inclinação para $f > f_c$. A única diferença relativa dos processos de condução para as temperaturas T_1 , T_2 e T_3 é, portanto, diretamente relacionada à mobilidade dos portadores de carga. Em média, a mobilidade dos portadores de carga aumenta com a temperatura.

O diagrama de distribuição de barreiras de potencial para o poliacetileno não estirado, mostrado na Figura 7.3, diferencia-se do poliacetileno ordenado por apresentar uma acentuada distribuição $\rho(W_S)$ devido à sua estrutura desordenada.

Em uma estrutura polimérica altamente desordenada, processos de transferência de carga intercadeia são igualmente representados por uma distribuição de barreiras de energia W_S , onde R_S representa a resistência de saltos de portadores de carga. Podemos associar um dado tempo de espera τ com a barreira de energia W_S por meio da expressão $\tau \approx \exp(W_S/kT)$. Este tempo de espera é o tempo de permanência do portador num dado sítio (nível de energia), isto é, o tempo contado entre a chegada e a saída do portador nesse sítio. Na região de baixa frequência, onde $f < \tau^{-1}$, os movimentos dos portadores são afetados principalmente pelas altas barreiras de energia, que representam robustos obstáculos intercadeias. Para $f > \tau^{-1}$, por outro lado, os portadores de carga tornam-se localizados em pequenas regiões, que contém barreiras de baixa energia, sendo portanto, mais móveis, fazendo com que a resistividade diminua.

Figura 7.3 Diagrama de uma distribuição de barreiras de potencial para o poliacetileno não estirado. O aumento da variação de energia Δ contribui para aumentar a mobilidade dos portadores de carga.

A Figura 7.3 mostra o esquema de distribuição de barreiras para três temperaturas diferentes. O “número” de barreiras que afeta o movimento dos portadores diminui com o aumento da temperatura uma vez que estes vão para níveis mais altos de energia. Os portadores podem ser estimulados termicamente e saltar as barreiras de potencial com mais facilidade à medida que a temperatura aumenta. Consequentemente a resistência ao movimento dos portadores de carga também diminuirá.

Quanto maior for a dispersão de diferenças de energia das barreiras de potencial que os portadores de carga devem vencer, maior será a variação da condutividade

alternada com a frequência. Isto é, quanto maior a largura da dispersão $\rho(W_S)$, maior será a inclinação das curvas de condutividade na região de frequências maiores que f_c . Já que estamos considerando que os portadores são termicamente estimulados, em temperaturas mais baixas eles devem vencer uma maior distribuição de barreiras de potencial em sua trajetória sob campo elétrico num determinado sentido. À medida que a temperatura aumenta, aumenta a energia dos portadores reduzindo, assim, a distribuição $\rho(W_S)$ a ser vencida. Desta forma, R_S deve apresentar inclinações diferentes para frequências maiores que f_c , tendo uma variação maior para temperaturas menores. Isso foi observado ao analisar as curvas dos *insets* da Figura 6.6, e que aqui são reproduzidas na Figura 7.4.

Figura 7.4 Comportamento da resistência de saltos de portadores de carga como função da frequência. As curvas apresentam inclinações diferentes.

Em frequências mais elevadas, por outro lado, devido à aguda localização dos portadores, o efeito da temperatura sobre a condutividade não é mais observado. Isto pode ser verificado na simulação de medidas de resistividade mostrada na Figura 5.4c.

Figura 7.5 Reprodução da curva $\text{Re}[\sigma^* / \sigma(0)]$ como função de $f\epsilon_0/\sigma(0)$, obtida por Ito *et al* [23], para amostras não estiradas de poliacetileno.

No trabalho de Ito *et al.* [23] a resistência de saltos R_s está ligada ao espectro de relaxação $H(\tau) \propto \tau^\alpha$, onde $\alpha = \alpha(T)$ depende da temperatura no caso do poliacetileno desordenado. Nesse modelo $s = 1 - |\alpha|$ e $\text{Re}(\sigma^*) \propto f^s$. Portanto, como é mostrado no artigo, nesse caso não se obtém a curva *master* como no caso do poliacetileno orientado. A curva da Figura 7.5 mostra esse resultado. Entretanto, a partir dos dados experimentais disponíveis, não é possível afirmar que para altas frequências as curvas não sejam paralelas, isto é, que s varia com a temperatura.

Para fazermos uma análise mais detalhada da curva não-*master* obtida por Ito *et al.*, aplicamos o nosso modelo em duas medidas de condutividade (118K e 188K), realizadas por eles, em amostras de poliacetileno não estirado.

As medidas simuladas da condutividade complexa, tanto para $T = 118\text{K}$ quanto para $T = 188\text{K}$, foram obtidas através da justaposição de 10000 células 15×15 . A distribuição do tamanho molecular obedeceu a uma gaussiana de altura 6 e largura 6. A probabilidade de dopagem p_d foi de 5,2% e a resistência da cadeia $R_C = 1,5 \times 10^{-5} \Omega$.

A Figura 7.6 mostra a reprodução da medida de condutividade realizada à 118K. A curva em destaque mostra o comportamento da resistividade de salto R_S como função da frequência f . Além de reproduzir a medida realizada à temperatura de 188K, fizemos a extrapolação da condutividade para valores de mais alta frequência. A reprodução das curvas de condutividade em função da frequência e a extrapolação estão mostradas na Figura 7.7.

Figura 7.6 – Medidas de condutividade real (linha azul) e imaginária (linha vermelha) realizadas em filmes não-estirados de poliacetileno (Temperatura = 118 K) por Ito *et al.* As condutividades real e imaginária simulada estão representadas por círculos e triângulos, respectivamente.

Figura 7.7 – Medidas de condutividade real (linha azul) e imaginária (linha vermelha) realizadas em filmes não-estirados de poliacetileno (Temperatura = 188 K) por Ito *et al.* As condutividades real e imaginária simulada estão representadas por círculos e triângulos, respectivamente. Os pontilhados em preto são as extrapolações obtidas pelo nosso modelo.

As componentes reais da condutividade realizadas à 118K e à 188K, em amostras não-estirada de poliacetileno, não geram uma curva master. Entretanto, as duas curvas tendem a se tornar paralelas para frequências mais elevadas quando extrapolamos a condutividade real realizada à 188K.

7.3 Estrutura polimérica desordenada e não isoenergética

O diagrama de barreiras de potencial que elaboramos para entender o mecanismo de condução de filmes de poliacetileno desordenados, apresentado na Figura 7.3, permite explicar o motivo pelo qual as curvas de condutividade não geram a curva *master*. A polianilina, que além de exibir uma estrutura morfológica desordenada, representa o caso de distribuição de níveis de energia, violando o modelo isoenergético, devido aos defeitos da cadeia que levam à formação de níveis polarônicos ou bipolarônicos. Além disso, devido à estrutura desordenada, há também a distribuição das intensidades de barreiras de potencial entre sítios.

Quanto mais desordenada for a estrutura mais larga e caótica é a distribuição de distâncias entre os níveis e de barreiras de potencial. A largura dessa distribuição aumenta com o aumento da temperatura. Esse deve ser o caso mais realista para a polianilina.

As medidas realizadas em amostras de polianilina dopadas em solução aquosa de 0,1 M HCl, durante 60 s, mostram que as curvas de condutividade não geram uma curva *master*. No entanto as inclinações das curvas no gráfico $\log[\sigma^* / \sigma(0)]$ x $\log[f \in_0 / \sigma(0)]$ não se alteram, conforme mostra a Figura 7.8. Por esse resultado podemos afirmar que s não varia com a temperatura.

Zuo *et al* [62] estudaram a condutividade da esmeraldina fracamente dopada dentro do contexto de *hopping* interpolarônico entre pólarons e bipólarons. Apontaram a

diferença entre o que ocorre na polianilina e no poliacetileno (descrito pelo processo ISH dado pelo modelo de Kivelson [51]), sendo que para a polianilina a explicação do mecanismo de condução pode ser dada pelo modelo de Kivelson ligeiramente modificado, isto é, não considerando a condição isoenergética. Esse trabalho mostra que *s* não varia com a temperatura.

Figura 7.8 As curvas de condutividade no gráfico $\log[\text{Re}[\sigma^* / \sigma(0)]] \times \log[f\varepsilon_0/\sigma(0)]$, para amostras de polianilina levemente dopadas em solução 0,1 M *HCl*, não geram uma curva *master*.

Apresentamos a seguir, um diagrama de uma distribuição de barreiras de potencial que simula um sistema desordenado não-isoenergético e que ajuda a entender os mecanismos de condução.

Figura 7.9 Diagrama de uma distribuição de barreiras de potencial para a polianilina. A variação de energia Δ com a temperatura é grande quando comparada com as barreiras *hopping*.

A Figura 7.9 apresenta três diagramas de distribuição de barreiras de potencial W_s com uma razoável dispersão $\rho(W_s)$ e uma distribuição de níveis de energia $\rho(\Delta\varepsilon)$, para três temperaturas diferentes. A altura média das barreiras de potencial diminui à medida que a temperatura aumenta enquanto que a $\Delta\varepsilon$ aumenta com a temperatura. Nesse caso, apesar de não haver variação no expoente s (oriundo da curva , $\text{Re}(\sigma^*) \propto f^s$), devido à

temperatura, parece haver uma variação na inclinação da curva $\log R_S \times \log f$, como mostrado na Figura 7.10.

Figura 7.10 Comportamento da resistência de saltos de portadores de carga como função da frequência.

Podemos, então, concluir que a temperatura influencia a condutividade dos filmes de polímeros condutores agindo no mecanismo intermolecular, representado em nossa simulação por R_S , e não pela condução intramolecular R_C . A resistência de saltos R_S tem sua dependência nas distribuições $\rho(W_S)$ e $\rho(\Delta\epsilon)$, a primeira associada ao empacotamento molecular e a segunda aos defeitos ao longo da cadeia polimérica. Ambas as distribuições, no caso da polianilina, desempenham um papel importante no mecanismo de condução; no poliacetileno orientado, por outro lado, esse mecanismo é governado unicamente pela distribuição $\rho(W_S)$.

7.4 Modelo de Dyre

A idéia básica do mecanismo intermolecular usada nos itens anteriores, e esquematizada nas Figuras 7.1, 7.2 e 7.3, impõe que R_S é uma “resistência” gerada por uma distribuição de barreiras de energia a ser vencida pelos portadores. Um modelo bem elaborado que dá suporte a esse esquema é o desenvolvido por J. C. Dyre [63] denominado *Random Free-Energy Barrier – RFEB*, para sistemas desordenados, cuja condutividade é dada pela equação (7.1) que derivamos no Apêndice I.

$$\sigma^*(f) = K \left(-i2\pi f + \frac{i2\pi f \ln \lambda}{\ln[(1 + i2\pi f / \gamma_{\min}) / (1 + i2\pi f / \gamma_{\max})]} \right) \quad (7.1)$$

onde K é a constante que depende, entre outros parâmetros, da densidade de portadores, e $\gamma_{\max}$ e $\gamma_{\min}$ são dois parâmetros relacionados aos valores extremos (máximo e mínimo) das barreiras de energia (W_S).

A parte real do inverso da condutividade complexa, em nosso modelo, representa o comportamento da resistência intermolecular R_S .

$$R_S = \operatorname{Re} \left(\frac{1}{\sigma(f)} \right) \quad (7.2)$$

Substituindo a equação (7.1) na equação (7.2) temos;

$$R_S = \frac{\frac{1}{K} \left(\frac{\theta \cdot 2\pi f \cdot \ln \lambda}{\ln^2 A + \theta^2} \right)}{\left(\frac{\theta \cdot 2\pi f \cdot \ln \lambda}{\ln^2 A + \theta^2} \right) + (2\pi f)^2 \left(1 - \frac{\ln \lambda \cdot \ln A}{\ln^2 A + \theta^2} \right)} \quad (7.3)$$

onde $\lambda = \gamma_{\max} / \gamma_{\min}$,

$$\theta = \arccos \left(\frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f)^2 / \gamma_{\min}^2}} \right) - \arccos \left(\frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f)^2 / \gamma_{\max}^2}} \right) \quad (7.4)$$

e

$$A = \left(\frac{1 + \frac{(2\pi f)^2}{\gamma_{\min}^2}}{1 + \frac{(2\pi f)^2}{\gamma_{\max}^2}} \right) \quad (7.5)$$

Em nosso modelo, a curva de R_S com f foi obtida pelo ajuste da parte real e da imaginária da resistividade simulada aos valores experimentais. A Figura 7.11 mostra que a curva obtida em nosso ajuste é ajustada pela equação (7.3), dependendo de três parâmetros: K , $\gamma_{\max}$ e $\gamma_{\min}$. A constante K está associada à intensidade de R_S , sendo menos importante, pois não interfere na dependência de R_S com a frequência. A grandeza $\gamma_{\max}$ pode ser, na maioria das vezes, desconsiderada, pois está ligado a efeitos de frequências muito altas, às vezes muito maiores que as atingidas pelos equipamentos de medida. A grandeza $\gamma_{\min}$ é muito próxima à frequência crítica f_c , podendo ser obtida, com valor aproximado, do gráfico $R_S \times f$.

Figura 7.11 Modelo de barreira de energia livre aleatória. A resistência de saltos intercadeia R_s , derivada da equação de Dyre como função da frequência f . Os valores de K , $\gamma_{\min}$ e $\gamma_{\max}$ que levaram ao ajuste são, $1,0 \times 10^{10}$, 200 e $1,0 \times 10^9$, respectivamente.

Extrapolando a dependência de R_s com f para altos valores de frequência (inatingível em nossos experimentos devido à limitação do nosso equipamento), como mostrado na Figura 6.5, observa-se um patamar na região de alta frequência nas simulações da componente real da resistividade. Esta previsão é compatível com outros resultados encontrados para blendas poliméricas [64].

Em todos os casos que analisamos neste trabalho, a condutividade de volume está de acordo com o modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre. O modelo de Dyre reforça, portanto, os argumentos dados aos mecanismos de condução apresentados nos diagramas de distribuição de barreiras de potencial levando em consideração as dispersões das barreiras *hopping* intermoleculares e a dispersões dos níveis de energia dos sítios.

7.5 Processos de condução intra e intermolecular

Polímeros condutores levemente dopados apresentam dois tipos de processos de condução: o intramolecular e o intermolecular. É difícil distinguir a contribuição de cada um deles pelas medidas convencionais de condutividade. Muitos pesquisadores [15-20] discutem a condução por *hopping*, através de sítios de impurezas existentes nas cadeias moleculares, para interpretar o comportamento da condutividade elétrica em função da frequência, temperatura e/ou grau de dopagem. Contudo, nenhum deles separou ambos os processos para fazer uma análise mais detalhada. Neste trabalho, fizemos essa separação e interpretamos o processo intermolecular através do conceito de distribuição de barreiras de potencial. Consideramos níveis de energia isoenergético e não-isoenergético, estruturas ordenadas e desordenadas e a variação da temperatura.

Em nossa simulação, a distribuição de tempos de saltos (equivalente ao espectro de relaxação normalizada) fica restrita à resistência R_S , pois a resistência das cadeias, R_C , é proporcional ao grau de polimerização de cada uma delas e ao grau de dopagem. Com isso, há uma separação dos processos intra e intermoleculares, sendo o mecanismo de *hopping* determinado pelo parâmetro $R_S C$. A vantagem do nosso modelo reside no fato de poder acompanhar, através da simulação, o processo de transferência de carga repousada na estrutura morfológica do sistema polimérico.

7.6 Modelo desordenado tridimensional

O modelo estatístico para uma rede cúbica (item 5.5) reproduziu muito bem os resultados experimentais, da mesma forma que o modelo bidimensional. A dependência da resistência intercadeia R_S com a frequência tem uma forma bem parecida com a que foi obtida no modelo bidimensional. Assim podemos dizer que o comportamento de R_S não é uma característica intrínseca da rede quadrada bidimensional. Podemos, então concluir, que o que determina o processo de condução nesses sistemas é a direção do campo aplicado, sendo que as transferências de carga que ocorrem em direções ortogonais ao campo, pouco influenciam a condutividade do material.

Os valores da resistência da cadeia R_C estão coerentes com os valores obtidos no caso bidimensional. Em duas dimensões, a simulação foi feita usando células de 15x15 sítios enquanto que para o caso tridimensional, foram utilizadas células de 8x8x8 sítios. Em uma rede tridimensional $N \times N \times N$ o comprimento mais provável de um caminho de percolação é maior que o comprimento de uma rede bidimensional $N \times N$, desde que não haja uma direção preferencial para o crescimento das moléculas. Os tamanhos mais prováveis das moléculas são dados por

$$2(N-1) - 1 \quad \text{(célula quadrada)}$$

$$3(N-1) - 2 \quad \text{(célula cúbica)}$$

No caso das nossas simulações temos que o comprimento mais provável é de 27 ligações para a célula quadrada e 19 ligações para a célula cúbica.

Tanto na rede bidimensional quanto na rede tridimensional a resistência de saltos R_S apresenta a mesma ordem de grandeza e o mesmo comportamento com a frequência. Isto ocorre porque R_S não depende da geometria utilizada para simular uma amostra polimérica. De acordo com as nossas simulações, R_S depende apenas dos fatores físicos como o grau de dopagem e temperatura.

Em uma rede quadrada, o portador de carga, localizado em uma molécula possui no máximo 2 sítios vizinhos para saltar. Em uma rede cúbica, o portador de carga possui 4 sítios vizinhos (saltos tridimensionais entre estados polarônicos fixos). Como a probabilidade de saltos em uma rede tridimensional é maior que na rede quadrada, para que as medidas experimentais de resistividade sejam reproduzidas, os valores do parâmetro de dopagem p_d no caso tridimensional devem ser menores que os obtidos no caso bidimensional. Os valores de p_d apresentados na Figura 6.5, para o modelo bidimensional, são aproximadamente o dobro do apresentado na Figura 6.9, para o modelo tridimensional.

7.7 Sumário

Introduzimos um modelo que leva em conta os aspectos geométricos de uma estrutura polimérica real. As cadeias poliméricas são construídas a partir de uma distribuição gaussiana de tamanhos de moléculas (distribuição de massas molares) na presença da interação de volume excluído. O modelo incorpora a existência dos mecanismos de transporte de carga intramolecular e intermolecular. Simulações baseadas na técnica matriz de transferência e executados no limiar de percolação

reproduzem as medidas de resistividade em filmes de polianilina em diferentes condições de temperatura e dopagem.

A condução intramolecular é devida aos elétrons deslocalizados produzidos pelos estados solitônicos, polarônicos ou bipolarônicos da cadeia de polímeros conjugados. De acordo com os resultados teóricos e experimentais, essa condução é pouco sensível à temperatura e à frequência, mas é sensível ao grau de dopagem. Este fato é evidenciado em medidas de resistividade complexa para frequências maiores que 10^5 Hz, região de frequência em que a condução intramolecular é predominante em relação à condução intermolecular. Quanto maior o grau de dopagem maior será o número de elétrons deslocalizados na cadeia, diminuindo dessa forma, a resistência intramolecular.

Os estados solitônicos e polarônicos são à base da condutividade *hopping* e de *tunneling* para polímeros condutores. Tanto o mecanismo *hopping* intersóliton quanto o mecanismo *hopping* entre pólarons e bipólarons pode explicar o processo de condução intermolecular para amostras não dopadas e fracamente dopadas. De acordo com o nosso modelo, esse processo é dependente da temperatura, da dopagem e da frequência. Tanto o aumento da temperatura quanto o da dopagem contribui para a condução, mas de maneiras distintas. A elevação da temperatura proporciona o aumento da probabilidade dos portadores de carga saltarem de um sítio para outro sítio vizinho aumentando dessa forma a condutividade intermolecular. A elevação do grau de dopagem faz aumentar o número de defeitos, gerando mais elétrons deslocalizados, e assim, contribuindo para a condutividade intramolecular e conseqüentemente para a condutividade intermolecular. A variação da resistência intermolecular com a frequência pode ser explicada em termos

de uma distribuição de barreiras de potencial. Um dado tempo de espera τ é associado com a barreira de energia W_S por $\tau \approx \exp(W_S/kT)$. Na região de baixa frequência, onde $f < \tau^{-1}$, o movimento dos portadores de carga é afetado principalmente pelas altas barreiras de energia, que representam obstáculos intercadeias. Para $f > \tau^{-1}$, por outro lado, os portadores de carga tornam-se localizados em pequenas regiões passando a ficar mais tempo móveis, por influência da frequência, onde o movimento dos portadores são afetados pelas barreiras de energia de valores mais baixos.

O modelo desenvolvido para sistemas ordenados bidimensionais reproduziu bem as medidas de condutividade alternada de filmes desordenados (S-PA) e altamente estirados (hs-PA) de poliacetileno, realizadas por Ito *et al.* As medidas de resistência intermolecular $R_S(f)$, como função da frequência, concordam com os resultados por eles obtidos, pois essas medidas apresentam a mesma inclinação, para frequências maiores que f_c . Os diagramas de distribuição de barreiras de potencial explicam as inclinações das curvas de resistência de saltos R_S como função da frequência, para estruturas ordenadas e desordenadas e para níveis de energia isoenergético e não-isoenergético.

O modelo desenvolvido para gerar amostras poliméricas tridimensionais reproduziu bem os dados experimentais da mesma forma que o modelo bidimensional. Analisando os resultados obtidos, podemos verificar que os argumentos físicos utilizados no modelo bidimensional são válidos e não dependem da geometria do sistema. O comportamento com a frequência e a ordem de grandeza da resistência de saltos R_S praticamente não varia de um sistema para o outro. Dessa forma podemos dizer que o mecanismo de condução obedece ao modelo RFEB desenvolvido por Dyre e se deve aos processos *hopping* assistido por fônons entre pólarons e bipólarons.

TRABALHOS FUTUROS

O modelo apresentado neste trabalho pode ser melhorado introduzindo os efeitos da distribuição de barreiras de potencial W_S e da distribuição de níveis de energia $\Delta\epsilon$, de maneiras distintas, na definição da resistência intermolecular R_S . Esses efeitos podem ser estudados para diferentes valores de temperatura e níveis de dopagem.

Um passo a frente, nesse modelo de simulação, é, em lugar de ficar a unidade R_C para a resistência das cadeias, elaborar uma simulação para o mecanismo de condução ao longo da molécula, sistemas heterogêneos, levando em conta blendas e compósitos.

Um outro trabalho é estimar os expoentes críticos usando *finite size scaling approach* [58] para determinar a dependência da resistividade complexa calculada no limiar de percolação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- [1] CHIANG, C.K; FINCHER, C.R, JR; PARK, Y.W.; HEEGER A.J; SHIRAKAWA H; LOUIS E.J; GAU, S.C; MACDIARMID, A.G. Phys. Rev. Lett., v.39, p.1098, 1977
 - [2] SU, W.P.; SCHRIEFFER, J.R.; HEEGER, A. J. Phys. Rev., v.22, p.2099, 1980.
 - [3] SU, W.P.; SCHRIEFFER, J.R.; HEEGER, A. J. Physical Review Letters, v.42, p.1698, 1979
 - [4] ROTH, S.; BLEIER, H. Adv. Phys., v.36, p.385, 1987.
 - [5] EHINGER, K.; ROTH, S. Non-Solitonic Conductivity in Polyacetylene, Philosophical Magazine B, v.53, p.301, 1986.
 - [6] EPSTEIN, A.J.; ROMMELMANN, H.; ABKOWITZ, M.; GIBSON, H.W. Phys. Rev. Lett., v.47, p.1549, 1981.
 - [7] CHROBOCZEK, J.A.; SUMMERFIELD, S. J. Phys. (Paris) Colloq., v.44, C3-517, 1983.
 - [8] JAVADI, H.H.S.; CROMACK, K.R.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. Phys. Rev. B, v.39, p.3579, 1989.
 - [9] BIANCHI, R.F.; FERREIRA, G.F.L.; LEPIENSKI, C.M.; FARIA, R.M. J. Chem. Phys., v.110, p.4602, 1999.
 - [10] PRATT, F.L.; BLUNDELL, S.J.; HAYES, W.; NAGAMINE, K.; ISHIDA, K.; MONKMAN, A.P. Phys. Rev. Lett., v.79, p.2855, 1997.
 - [11] ZUO, F.; ANGELOPOULOS, M.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A. J. Phys. Rev. B, v.36, p.3475, 1987.
 - [12] MASTERS, J.G.; GINDER, J. M.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A.J. J. Chem. Phys., v.96, p.4768, 1992.
 - [13] HUANG, W.S.; MACDIARMID, A.G. Polymer, v.34, p. 1833, 1993.
 - [14] ZUO, F., ANGELOPOULOS, M., MACDIARMID, A.G., EPSTEIN, A. Phys. Rev. B, v.39, p.3570, 1989.
 - [15] MOHAMED, R.I. J. Phys. Chem. of Solids, v.61, p.1357, 2000.
 - [16] PINTO, N.J., SHAH, P.D., KAHN, P.K., MCCORMICK, B.J. Solid State Commun., v.97, n.12, p.1029, 1996.
 - [17] YOON, C.O., REGHU, M., MOSES, D., CAO, Y., HEEGER, A.J. Synthetic Met, v.69, p.255, 1995.
 - [18] RAO, V., ASHOKAN, P.V., SHRIDHAR, M.H. Mater. Science Engin, v. A281, p.213, 2000.

-
- [19] BAUGHMAN, R.H.; SHACKLETTE, L.W. J. Chem. Phys., v.90, p.7492, 1989.
- [20] ANDRADE Jr., J.S.; ITO, N.; SHIBUSA, S. Phys. Rev B, v.54, p.3910, 1996.
- [21] NAGASHIMA, H.N; ONODY, R.N.; FARIA, R.M. Phys. Rev. B, v. 59, p.905-909, 1999.
- [22] NAGASHIMA, H.N; ONODY, R.N.; FARIA, R.M. Synthetic Met, v.101, p.455-456, 1999.
- [23] ITO, K.; TANABE, Y.; AKAGI, K.; SHIRAKAWA, H. Phys. Rev. B, v.45, p.11246, 1992.
- [24] DERRIDA B; VANNIMENUS, J. Phys. A: Math. Gen., v.15, p. L557-L564, 1982.
- [25] ALBUQUERQUE, J. E. Caracterização das propriedades físicas de polianilinas utilizando técnicas espectroscópicas, São Carlos, 1996. 126p. Tese de doutorado – Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo.
- [26] MASTERS, J. G.; SUN, Y; MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J.; SYNTHETIC Metals, v41-43, p.715, 1991.
- [27] MATTOSO, L.H.C. Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilinas e seus Derivados. Tese de Doutorado. UFSCar, DEMA, 1993.
- [28] BIANCHI, R.F. Aplicação do Modelo de Distribuição Aleatória de Barreiras de Energia Livre em Mecanismos de Condução Iônico ou Eletrônico em sistemas Desordenados: Polianilinas, Ormolites e Perovskitas tipo $\text{SrTi}(1-x)\text{Ru}_x\text{O}_3$. Dissertação de Mestrado. IF, USP, São Carlos, 1997.
- [29] MACDIARMID, A.G.; CHIANG,J.C.; RICHTER,A.F.;SOMASIRI, N.L.D.; EPSTEIN, A.J. Conducting Polymers, Luis Alcacer ed. Reidel Pub. Dordrecht, Holland, p. 105, 1987.
- [30] DIAZ, A.F.; LOGAN, J.A. J. Electroanal.Chem. v.111, p. 111, 1980.
- [31] HUANG, W.S.; HUMPHREY, B.D.; MACDIARMID, A.G. J. Chem. Soc. Faraday Trans.. 1, v.82, p.2385, 1986.
- [32] RAY, A.; ASTURIAS, G.E.; KERSHNER, D.L.; RICHTER, A.F.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A. J. Synth Met, v.29, E141-E150, 1989.
- [33] GREGORY, R.V.; TZOU, K. Synth. Met., v.53, p.365, 1993.
- [34] OPERATING MANUAL, 1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYSER, Solartron Instruments, 1993.
- [35] AKAGI, K.; SUEZAKI, M.; SHIRAKAWA, H. KYOTANI, H.; SHIMOMURA M.; TANABE, Y., Synth. Met. v.28, D1, 1989.
- [36] ITO, T.; SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed. 12, p.11, 1974.
- [37] CHIANG, C.K; FINCHER, C.R, JR; PARK, Y.W.; HEEGER A.J; SHIRAKAWA H; LOUIS E.J; GAU, S.C; MACDIARMID, A.G. Phys. Rev. Lett., v.39, p.1098, 1977
- [38] SU, W.P.;SCHRIEFFER, J.R.; HEEGER, A. J. Phys. Rev., v.22, p.2099, 1980.
- [39] LU, YU; Solitons & Polarons in Conducting Polymers, p.10, Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltda, 1988.

-
- [40] LONGUET-HIGGINS, H.C; SALEM L. Proc. R. Soc London Sr. A, v.251, p.172, 1959.
- [41] ZABUSKY, N.J.; KRUSKAL, M.D.; Phys. Rev. Lett. v.15, p.240, 1965.
- [42] HEEGER, A.J.; KIVELSON, S.; SCHRIFER, J.R.; SU, W.P. Reviews of Modern Physics, v.60, n.3, p.800, 1988
- [43] LAVARDA, F.C. Transição Isolante Metal em Polímeros Condutores. Tese de doutorado, UNICAMP, 1994.
- [44] PIETRONERO, L. Synth. Met., v.8, p. 225, 1983.
- [45] NAARMAN, H; THEOPHILOU, N. Synth. Met., v.22, p.1, 1987.
- [46] KIVELSON, S.; HEEGER, A.J. Synth. Met., v.22, p.371, 1988.
- [47] STUB, H.; PUNKKA, K.; PALOHEIMO, J. Materials Science and Engineering, v.10, p.85-140, 1993
- [48] STUB, H.; PUNKKA, K.; PALOHEIMO, J. Materials Science and Engineering, v.10, p.85-140, 1993
- [49] SHENG, P. Phys. Rev. Lett., v. 31, p.44, 1973.
- [50] MOTT, N.F.; DAVIS, E.A., Electronic processes in Non-crystalline Material, 2nd edn, Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [51] KIVELSON, S. Phys. Rev. B, v.25, p.3798, 1982.
- [52] KUIVALAINEN, P.; STUBB; H. ISOTALO, H.; YLI-LAHTI, P.; HOLMSTRÖM, C. Phys. Rev B, v. 31, p.7900, 1985.
- [53] ODAGAKI, T.; LAX, M. Phys. Rev. B, v.24, p.5284, 1981.
- [54] MILLER, A.; ABRAHAMS, B, Phys. Rev., v. 120, p.745, 1960.
- [55] BÖTTGER, H.; BRYKSIN, V.V. Hopping Conduction in Solids, p.104, Akademie-Verlag, Berlin, 1985.
- [56] MOTT, N.F. J. non-crystall. Solids, v.1, p.1, 1968
- [57] POLLAK, M; GEBALLE, T.H. Phys. Rev., v. 122, 6, p.1742-1753, 1961.
- [58] STAUFFER, D.; AHARONY, A. Introduction to Percolation Theory, Taylor&Francis, p.17, 1994.
- [59] DERRIDA B.; ZABOLITZKY, J. G.; VANNIMENUS, J.; STAUFFER, D. Stat. Phys., v.36, p.31, 1984.
- [60] TAREEV, B. Physics of Dielectric Materials, Mir Publishers, Moscow, p. 62, 1979.
- [61] SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Phys. Rev. B 22, p.2099, 1980.
- [62] ZUO, F.; ANGELOPOULOS, M.; MACDIARMID, A.G.; EPSTEIN, A. J. Phys. Rev. B, v.29, p.3570, 1989.
- [63] DYRE, J.C. J. Appl. Phys., v.64, p.2456, 1988.
- [64] YOON, C.O.; REGHU, M.; MOSES; D.; CAO, Y.; HEEGER, A. J. Synth. Met., v.69, p.255, 1995.

Apêndice I

Modelo de Dyre ^[i, ii]

O transporte elétrico em meios isotrópicos e desordenados depende fortemente das irregularidades da estrutura do material uma vez que essas irregularidades determinam o grau de localização do portador. Como consequência, a condução eletrônica ocorre pelo mecanismo *hopping* ou pelo processo de tunelamento assistido por fônons, entre estados localizados, cuja taxa de transição depende da distância espacial e da diferença de energia entre os dois sítios envolvidos. Uma maneira possível para aproximar a condutividade alternada de sistema desordenados é por meio do “Caminho Aleatório Contínuo no Tempo” (*CTRW*), modelo que obedece o teorema de flutuações de Kubo [ii]. Nesse formalismo as informações a respeito da desordem estão contidas na função distribuição de tempo de salto $\psi(t)$. Adicionalmente Dyre considerou que $\psi(t)$ é determinada por saltos sobre barreiras distribuídas aleatoriamente. Este modelo prediz para a condutividade complexa *ac*, $\sigma^*(\omega)$, um comportamento *quasi-unidimensional*, fracamente dependente da composição química do material e da temperatura. Para derivar as equações de Dyre é necessário apresentar a

expressão para $\sigma^*(\omega)$ obtida de um tratamento (*CTRW*), aplicado a uma rede, obedecendo o teorema das flutuações de Kubo. Pode ser mostrado [iii] que

$$\sigma^*(\omega) = C[1/\phi^*(i\omega) - i\omega], \quad (1)$$

onde $\phi^*(i\omega)$ é a transformada de Laplace para a função $\phi(t)$ com a mudança de variável de Laplace trocada para $i\omega$, $\phi(t)$ dá a probabilidade de residência para um tempo t em um sítio, relacionados à função de distribuição do tempo de *hopping* por, $\psi(t) = -d\phi(t)/dt$, onde C é uma constante dependente, entre outros parâmetros, da densidade de portadores.

Modelo de barreiras de energia (RFEB)

Em uma desordem média onde há uma distribuição na energia dos estados localizados (sítios residentes para os portadores) a função do tempo de residência $\phi(t)$ é obtida da média de todos os processos de decaimento possíveis $Q_i(t)$,

$$\phi(t) = \langle Q_i(t) \rangle. \quad (2)$$

Cada processo de decaimento é considerado exponencial no tempo, assim $\phi(t)$ é escrito como

$$\phi(t) = \langle e^{-\gamma_i t} \rangle, \quad (3)$$

onde γ_i é ativada seguindo o processo de Arrhenius: $\gamma_i = \gamma_0 \cdot e^{W_i / kT}$. A energia de barreira livre W_i é uniforme e continuamente distribuída entre $W_{\min}$ e $W_{\max}$ (o mais baixo e o mais alto valor da energia) e γ_0 é um fator de frequência, dependendo da distância média r entre os sítios onde ocorre o *hopping*. Assim, $\phi(t)$ é calculada por,

$$\phi(t) = \frac{1}{W_{\max} - W_{\min}} \int_{W_{\min}}^{W_{\max}} e^{(-\gamma_0 e^{W/kT})t} dW. \quad (4)$$

Fazendo uma mudança de variável, $\gamma = \gamma_0 e^{-W/kT}$, esta equação resulta em,

$$\phi(t) = \frac{1}{\ln(\gamma_{\max} / \gamma_{\min})} \int_{\gamma_{\min}}^{\gamma_{\max}} e^{-\gamma \cdot t} d\gamma / \gamma \quad (5)$$

com $\gamma_{\max} = \gamma_0 e^{-W_{\min} / kT}$ e $\gamma_{\min} = \gamma_0 e^{-W_{\max} / kT}$. Aplicando a transformada de Laplace para $\phi(t)$, é fácil encontrar que

$$\phi^*(u) = (1/u \ln \lambda) \ln[(1 + u / \lambda_{\min}) / (1 + u / \gamma_{\max})], \quad (6)$$

com $\lambda = \frac{\gamma_{\max}}{\gamma_{\min}}$. Das equações (1) e (6), com $u = i\omega$ obtemos

$$\sigma^*(\omega) = C \left[-i\omega + \frac{i\omega \ln \lambda}{\ln[(1 + i\omega / \lambda_{\min}) / (1 + i\omega / \gamma_{\max})]} \right] \quad (7)$$

A equação acima leva a dois patamares, mas se considerarmos que $\gamma_{\max} \gg \gamma_{\min}$, somente aqueles de baixa frequência são obtidos. Nesta aproximação, a equação acima se torna,

$$\sigma^*(\omega) = C \left[-i\omega + \frac{i\omega \ln \lambda}{\ln(1 + i\omega/\gamma_{\min})} \right] ; \quad (8)$$

levando a

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_0 \left[\frac{i\omega/\gamma_{\min}}{\ln(1 + i\omega/\gamma_{\min})} \right]. \quad (9)$$

Reconhecendo que, para valores de ω abaixo de 10 MHz, o primeiro termo no colchete da equação (8) é menor quando comparado com o remanescente da equação (9). Esta é a equação de Dyre e σ_0 é obtido levando $\omega \rightarrow 0$, isto é,

$$\sigma_0 = C \gamma_{\min} \ln \lambda \quad (10)$$

-
- [i] Bianchi, R. F.; Ferreira, G.F.L.; Lepienski, C.M., Faria, R.M., Alternating electrical conductivity of polyaniline, J. Chem. Phys, v.9, p.4602, 1999.
 - [ii] Dyre, J.C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids, J. Appl. Phys., v.64, p.2456, 1988.
 - [iii] Odagaki, T.; Lax, M., Coherent-medium approximation in the stochastic transport theory of random media, Phys. Rev. B, v. 24, p.5284, 1981.

Apêndice II

Código em Linguagem Fortran: Modelo DT

Nesse apêndice, apresentamos o código em linguagem Fortran que simula a construção da estrutura de um filme polimérico, entre dois eletrodos, e calcula a sua resistividade complexa volumétrica. Esta rede é formada por células cúbicas justapostas horizontalmente. Cada célula contém conjuntos de resistores em série que representam cadeias moleculares, e associações em paralelo de um resistor e de um capacitor, que representam saltos de portadores de carga entre dois sítios vizinhos.

Este programa calcula o valor da resistividade volumétrica ρ_c de uma rede de resistores e de associações em paralelo de um resistor e um capacitor ao mesmo tempo em que a rede é construída. Este código é baseado no método da matriz de transferência: “A Transfer Matrix Program to Calculate the Conductivity of Random Resistor Networks “ elaborado por B. Derrida, J.G.Zabolitzky, J. Vannimenus, D. Stauffer, Journal of Statistical Physics, Vol. 36, p.31, Nos. 1/2, 1984.

```

C *****
C Autor: Haroldo Naoyuki Nagashima
C Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria
C Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Nicolau Onody
C Nome do código: tridim.for
C Data: Fevereiro/1999
C *****

```

C ***** Definição das constantes e variáveis *****

```

INTEGER, PARAMETER :: U=4000, U2=400
DIMENSION SV(U), CO(U), SP(U), SS(U), SM(U), BX(U), BY(U), BZ(U)
C FR(U2), MT(U2,U2), MTX(U2,U2), MP(U), DEL(U2,U2)
REAL*4 RD, RD1, RD2, NOB, CCE, GCE, NCE, PH, DB, FR, DP, ZE,
C TST, TOM, RROL, PI
REAL*8 SV, CO, SS, SP, NTB, NLM, NS, RSS, OMC, TB, NSM, ZIM,
C MP
DOUBLE COMPLEX RO, MUM, ZHO, MT, MTX, COND, LL, Z3, MX, DEL,
C BX, BY, BZ, RMOL, MA, Z1, Z2, DD
INTEGER N, N3, X, Y, Z, I, PV, PO, VZ, M, J, K, TCM, LAR, SEED,
C SEED1, W, NF, XI, YI, ZI, V, MON, POI, PZ3, XA, XAI, K3,
C TK3, K2, K1, XH, YH, ZH, SM, ZC, PZ, YY, LZ, Q, UP, LI, CL

```

***** Dados de entrada *****

```

WRITE(*,*) 'Dimensão da célula tridimensional (inteiro) = '
READ(*,*) N

WRITE(*,*) 'Número de células que constituirá a rede (inteiro) = '
READ(*,*) NCE

WRITE(*,*) 'Número da célula a ser gravada (inteiro) = '
READ(*,*) GCE

WRITE(*,*) 'Valor central da gaussiana – tamanho molecular (inteiro) = '
READ(*,*) TCM

WRITE(*,*) 'Largura da distribuição gaussiana – tamanho molecular (inteiro) = '
READ(*,*) LAR

WRITE(*,*) 'Densidade de preenchimento da célula cúbica (real*4) = '
READ(*,*) DP

```

WRITE(*,*)	'Probabilidade de saltos de portadores de carga (real*4) = '
READ(*,*)	PH
WRITE(*,*)	'Resistência dos saltos de portadores de carga (real*8) = '
READ(*,*)	RSS
WRITE(*,*)	'Valor do produto frequência x capacitância (real*8)= '
READ(*,*)	OMC
WRITE(*,*)	'Valor da resistência molecular (parte real) = '
READ(*,*)	RROL
WRITE(*,*)	'Valor da semente para gerar números aleatórios (inteiro impar) = '
READ(*,*)	SEED1

C ***** Identificação das Variáveis *****

C	BX:	Variável que armazena o tipo de ligação no eixo X (resistência molecular ou resistência de saltos de portadores de carga)
C	BY:	Variável que armazena o tipo de ligação no eixo Y (resistência molecular ou resistência de saltos de portadores de carga)
C	BZ:	Variável que armazena o tipo de ligação no eixo Z (resistência molecular ou resistência de saltos de portadores de carga)
C	CCE:	Contador de células.
C	CL:	Índice de coluna de um plano da célula cúbica.
C	CO:	Variável indexada que armazena as coordenadas dos sítios da célula cúbica.
C	DB:	Densidade de ligações que constituem a célula cúbica.
C	DEL:	Cálculo do delta de Kronecker para o cálculo da condutividade complexa.
C	FR:	Variável que informa quais coordenadas da última face estão preenchidas.
C	GCE:	Célula que deve ter suas informações gravadas em um arquivo.
C	K1:	Numeração dos sítios efetivos com ligações no eixo Z, vizinho mais próximo do sítio K2 (K2 > K1, ligações internas à célula; K2 < K1, ligações externas à célula)
C	K2:	Numeração dos sítios efetivos com ligações no eixo Z, vizinho mais próximo do sítio K1 (K2 > K1, ligações internas à célula; K2 < K1, ligações externas à célula)
C	K3:	Numeração dos sítios efetivos com ligações no eixo X.
C	LAR:	Largura da distribuição gaussiana para o tamanho das moléculas.
C	LI:	Índice de linha de um plano da célula cúbica.
C	LL:	Matriz auxiliar para o cálculo da condutividade.
C	LZ:	Sítios que formam conexão externa à célula (condição de contorno).
C	MA:	Matriz auxiliar para o cálculo da condutividade.
C	MP:	Variável indexada que armazena as coordenadas dos sítios vazios da célula.
C		

C	MT:	Matriz de transferência para o cálculo da condutividade ac.
C	MTX:	Matriz de transferência auxiliar.
C	MUM:	Número imaginário i .
C	MX:	Matriz auxiliar para o cálculo da condutividade.
C	N:	Dimensão da célula cúbica.
C	NCE:	Número de células que constituirá a rede tridimensional.
C	NLM:	Contador do número de ligações moleculares.
C	NOB:	Número de ligações até o instante da construção da célula.
C	N3:	Número de sítios existente em uma célula cúbica.
C	OMC:	Produto da frequência angular com a capacitância.
C	PH:	Probabilidade de ocorrer saltos de portadores de carga.
C	PO:	Posição da coordenada do sítio em análise. O índice que relaciona uma
C		posição vetorial da variável indexada para cada elemento (X,Y,Z).
C	PV:	Ponto vetor que indica a posição da coordenada dos sítios da célula.
C	PZ:	Numeração dos sítios que constituem a célula referente a direção Z.
C	Q:	Número de sítios vazios de uma célula cúbica.
C	RD:	Número aleatório entre 0 e 1.
C	RD1:	Número aleatório entre 0 e 1 para a distribuição gaussiana.
C	RD2:	Número aleatório entre 0 e 1 para a distribuição gaussiana.
C	RMOL:	Resistência molecular entre dois sítios vizinhos mais próximos.
C	RO:	Impedância sorteada entre dois sítios (88.0: ausência, RMOL: molécula,
C		ZHO: salto)
C	RROL:	Valor da resistência molecular entre dois sítios vizinhos mais próximos.
C	RSS:	Valor da resistência de salto entre dois sítios primeiros vizinhos.
C	SEED:	Valor da semente para gerar números aleatórios (inteiro impar).
C	SEED1:	Valor da semente para gerar números aleatórios (inteiro impar).
C	SM:	Indicador do segmento molecular em análise.
C	SP:	Sítios preenchidos da célula (preenchido = 1.0, vazio = 0.0)
C	SS:	Variável que armazena o índice dos sítios vizinhos (desocupados para o
C		crescimento molecular e ocupados para salto de portadores de carga)
C	SV:	Número de sítios vazios existente na célula cúbica
C	TB:	Número total de ligações existente na célula cúbica.
C	TCM:	Número de monômeros médio (valor central da gaussiana).
C	TK3:	Número de sítios efetivos em uma face da célula cúbica (todos os sítios
C		que pertencem a um eletrodo pertencem a um único sítio efetivo).
C	TOM:	Tamanho do arquivo molecu.dat.
C	TST:	Tamanho do arquivo saltos.dat
C	UP:	Coordenada do próximo sítio para o crescimento molecular.
C	VZ:	Número de sítios vizinhos disponíveis para saltos de portadores de carga.
C	X:	Coordenada do sítio no eixo X.
C	XA:	Variável auxiliar para o controle dos planos Y x Z para cada valor de X.
C	XAI:	Variável auxiliar para o controle dos planos Y x Z para cada valor de X.
C	XH:	Coordenada do sítio vizinho de um sítio molecular, no eixo X, que
C		ocorrerá saltos de portadores de carga.
C	XI:	Coordenada inicial do sítio, no eixo X, que iniciará o crescimento da
C		molécula

C Y: Coordenada do sítio no eixo Y.
 C YH: Coordenada do sítio vizinho de um sítio molecular, no eixo Y, onde
 C ocorrerá saltos de portadores de carga.
 C YI: Coordenada inicial do sítio, no eixo Y, que iniciará o crescimento da
 C molécula
 C YC: Coordenada Y para conexão entre dois sítios.
 C YY: Coordenada auxiliar para análise dos limites superiores e inferiores da
 C coordenada Y.
 C Z: Coordenada do sítio no eixo Z.
 C ZH: Coordenada do sítio vizinho de um sítio molecular, no eixo Z, que
 C ocorrerá saltos de portadores de carga.
 C ZI: Coordenada inicial do sítio, no eixo Z, que iniciará o crescimento da
 C molécula
 C ZE: Número de moléculas existentes em uma célula.
 C ZHO: Impedância dos saltos de portadores de carga entre dois sítios vizinhos.
 C ZIM: Variável auxiliar para o cálculo da impedância de saltos de portadores.
 C Z1: Variável auxiliar para o cálculo da condutividade devido a adição de uma
 C ligação no eixo Z.
 C Z2: Variável auxiliar para o cálculo da condutividade devido a adição de uma
 C ligação no eixo Z.
 C Z3: Variável auxiliar para o cálculo da condutividade devido a adição de uma
 C ligação no eixo X.

C ***** Inicialização das Variáveis *****

TK3=N*N-2*N+2

DO 5, K1=1,TK3,1

DO 6, K2=1,TK3,1

MT(K1,K2)=(0.0,0.0)

MTX(K1,K2)=(0.0,0.0)

6 CONTINUE

5 CONTINUE

SEED=SEED1

MUM=(0.0,1.0)

RMOL=RROL+(MUM*0.0)

PI=3.1415927

TB=3*N*N*N - 8*N*N - 3*N + 2

ZIM=(RSS*RSS*OMC)/(1.0+(RSS*RSS*OMC*OMC))

ZHO=(RSS/(1.0+(RSS*RSS*OMC*OMC)))-(ZIM*(MUM))

C *****Construção da rede tridimensional *****

```

C -----Vetor Posição: Sítios não ocupados -----
  NM1=N*N+1
  NM2=N*N+2
  N3=N*N*N

C ***** Construção das Células Tridimensionais *****

C ----- Abertura de arquivos -----

  OPEN (UNIT=3,FILE='resis.dat',STATUS='UNKNOWN',FORM='FORMATTED')

  WRITE(3,4100)

4100  FORMAT(5X,'Impedancia',10X,'Resistividade',13X,'Desvio',5X,
C    'Hopping',5X,'Média')

  OPEN
  (UNIT=4,FILE='converg.dat',STATUS='UNKNOWN',FORM='FORMATTED')

C ----- Início da Construção da célula -----

  DO 4000, CCE=1.0,NCE,1.0
    Q=0
    IF (CCE.EQ.GCE) THEN

      OPEN
      (UNIT=1,FILE='molecu.dat',STATUS='UNKNOWN',FORM='FORMATTED')
      OPEN (UNIT=7,FILE='liga.dat',STATUS='UNKNOWN',FORM='FORMATTED')
      OPEN
      (UNIT=2,FILE='saltos.dat',STATUS='UNKNOWN',FORM='FORMATTED')

      ENDIF

      NLM=0.0
      NOB=0.0
      NS=0.0
      NSM=0.0
      ZE=0.0
      TST=0.0
      TOM=0.0
      W=0

      DO 30 X=1,N,1
        DO 20 Y=1,N,1
          DO 10 Z=1,N,1

```

```

      W=W+1
      MP(W)=X*1.0E4+Y*1.0E2+Z
      CO(W)=X*1.0E4+Y*1.0E2+Z
10    CONTINUE
20    CONTINUE
30    CONTINUE

      DO 40 I=1, N3,1

      SV(I)=0.0
      SP(I)=0.0
      SS(I)=0.0
      BX(I)=(88.0,0.0)
      BY(I)=(88.0,0.0)
      BZ(I)=(88.0,0.0)

40    CONTINUE

      NF=0

C    ***** Início de uma nova molécula *****
C    ----- Sorteio da Semente -----

42    Q =0

      DO 45 I=1,100,1
        SM(I)=0
45    CONTINUE

      DO 46 I=1,N3

        IF (MP(I).NE.0.0) THEN
          Q=Q+1
          SV(Q)=MP(I)
        ENDIF

46    CONTINUE

      IF (Q.EQ.0) THEN
        GOTO 4200
      ENDIF
```



```
47 CALL RANDOM(RD)
   PV=INT(RD*Q) + 1
   IF ((PV.EQ.0).OR.(PV.EQ.Q+1)) THEN
      GOTO 47
   ENDIF

   X=INT(SV(PV)/1.0E4)

   Y=INT(100.0*((SV(PV)/10000.0)-(INT(SV(PV)/10000.0))))

   Z=INT(100.0*(1.0E-3 + (SV(PV)/100.0)-INT(SV(PV)/100.0)))

   PO=(X-1)*N*N +N*Y +Z -N

   MP(PO)=0.0

   IF ((Y.EQ.1).OR.(Y.EQ.N)) THEN
      GOTO 42
   ENDIF

   IF (X.EQ.N) THEN
      GOTO 42
   ENDIF

   XI=X
   YI=Y
   ZI=Z

   SP(PO)=1.0

   SM(1)=PO

   IF (CCE.EQ.GCE) THEN

      WRITE(1,150) X,Y,Z
      NSM=NSM+1.0
      NOB=NOB+1

   ENDIF

   DO 48 V=1,NF,1

      J=FR(V)
      SP(J)=1.0
```

48 CONTINUE

C ***** Cálculo do tamanho da molécula *****

50 CALL RANDOM(RD)
RD1=RD

IF (RD1.EQ.0.0) THEN
GO TO 50
ENDIF

CALL RANDOM(RD)
RD2=RD
MON=INT(((SQRT(-2*LAR*LOG(RD1)))*(COS(2*PI*LAR*RD2)) + TCM))

IF (MON.LT.1) THEN
GO TO 50
ENDIF

SM(0)=-1
SM(MON+1)=-1

DO 1000 M=2, MON+1, 1

NTB=NLM+NS
DB=NTB/TB

IF (DB.GE.DP) THEN
GOTO 4200
ENDIF

IF ((Y.EQ.1).OR.(Y.EQ.N)) THEN

IF (Y.NE.YI) THEN
MON=M-1
SM(M+1)=-1
GOTO 1050

ELSE

I=0
GOTO 75

ENDIF

ENDIF

```

I=0

IF (X.EQ.1) THEN
    GOTO 60
ENDIF

VZ=(X-2)*N*N + N*Y +Z -N

IF (SP(VZ).EQ.0.0) THEN
    I=I+1
    SS(I)= VZ
ENDIF

C ***** Crescimento das moléculas *****

60 IF (X.EQ.N) THEN
    MON=M-1
    SM(M+1)=-1
    GOTO 1050
ENDIF

VZ=X*N*N + N*Y +Z -N

IF (SP(VZ).EQ.0.0) THEN
    I=I+1
    SS(I)= VZ
ENDIF

C ----- Condições de contorno -----

C ..... Limite inferior da coordenada Z .....

70 IF (Z.EQ.1) THEN
    ZC=N
ELSE
    ZC=Z-1
ENDIF

VZ=(X-1)*N*N + N*Y +ZC -N

IF (SP(VZ).EQ.0.0) THEN
    I=I+1

```

```

        SS(I)= VZ
    ENDIF
C  ..... Limite superior da coordenada Z .....

    IF (Z.EQ.N)    THEN
        ZC=1
    ELSE
        ZC=Z+1
    ENDIF

    VZ=(X-1)*N*N + N*Y +ZC -N

    IF (SP(VZ).EQ.0.0) THEN
        I=I+1
        SS(I)= VZ
    ENDIF

C  ..... Limite inferior da coordenada Y .....

75  IF (Y.EQ.1) THEN
    GOTO 80
ENDIF

    VZ=(X-1)*N*N + N*(Y-1) + Z -N

    IF (SP(VZ).EQ.0.0) THEN
        I=I+1
        SS(I)= VZ
    ENDIF

C  ..... Limite superior da coordenada Y .....

80  IF (Y.EQ.N) THEN
    GOTO 85
ENDIF

    VZ=(X-1)*N*N + N*(Y+1) + Z -N

    IF (SP(VZ).EQ.0.0) THEN
        I=I+1
        SS(I)= VZ
    ENDIF

```

C ***** Crescimento molecular truncado *****

```
85 IF (I.EQ.0) THEN
      MON=M-1
      SM(M+1)=-1
      GOTO 1050
ENDIF
```

```
90 K=I
```

CC ***** Sorteio para o crescimento da cadeia molecular *****

```
100 CALL RANDOM(RD)
      J=INT(RD*K) + 1
```

```
      IF (J.EQ.0) THEN
            GOTO 100
      ENDIF
```

```
      IF (J.EQ.6) THEN
            GOTO 100
      ENDIF
```

```
      PO=SS(J)
```

C ----- Próxima coordenada para o crescimento da cadeia molecular -----

```
X=INT(CO(PO)/1.0E4)
Y=INT(100.0*((CO(PO)/10000.0)-(INT(CO(PO)/10000.0))))
Z=INT(100.0*(1.0E-3 + (CO(PO)/100.0)-INT(CO(PO)/100.0)))
```

```
NLM=NLM+1.0
```

```
150 FORMAT(I4,I4,I4)
```

```
151 FORMAT(I4,I4,I4, F16.8, F16.8, F16.8)
```

```
      SM(M)=PO
      SP(PO)=1.0
      MP(PO)=0.0
```

```
      IF (X.EQ.N) THEN
            NF=NF+1
```

```
      FR(NF)=PO-(N-1)*N*N
    ENDIF
    POI=(XI-1)*N*N +N*YI +ZI -N
```

```
      IF (PO.LT.POI)      THEN
        UP=PO
      ELSE
        UP=POI
      ENDIF
```

```
    IF (X.NE.XI)  THEN
      BX(UP)=RMOL
    ENDIF
```

```
    IF (Y.NE.YI)  THEN
      BY(UP)=RMOL
    ENDIF
```

```
    IF (Z.NE.ZI)  THEN
      IF ((Z.EQ.1).OR.(Z.EQ.N))      THEN
        IF ((ZI.EQ.1).OR.(ZI.EQ.N))  THEN
          UP=POI
          IF (PO.GT.POI)      THEN
            UP=PO
          ENDIF
        ENDIF
      ENDIF
      BZ(UP)=RMOL
    ENDIF
```

```
    XI=X
    YI=Y
    ZI=Z
```

```
    IF (CCE.EQ.GCE) THEN
      WRITE(1,150) X,Y,Z
      NOB=NOB+1
    ENDIF
```

```
1000 CONTINUE
```

```
CC ***** Saltos dos portadores de carga *****
```

```
1050 IF (CCE.EQ.GCE) THEN
      WRITE(1,150) 0, 0, 0
```

```

        ZE=ZE+1.0
    ENDIF
1100 DO 2000 M=1,MON+1,1

        IF ((M.EQ.2).AND.(X.EQ.XI)) THEN
            IF ((Y.EQ.YI).AND.(Z.EQ.ZI)) THEN
                GOTO 42
            ENDIF
        ENDIF

    X=INT(CO(SM(M))/1.0E4)

    Y=INT(100.0*((CO(SM(M))/10000.0)-(INT(CO(SM(M))/10000.0))))

    Z=INT(100.0*(1.0E-3 + (CO(SM(M))/100.0)-INT(CO(SM(M))/100.0)))

    I=0

    VZ=(X-2)*N*N + N*Y +Z -N

    IF (SP(VZ).EQ.1.0) THEN

        IF ((VZ.NE.SM(M+1)).AND.(VZ.NE.SM(M-1))) THEN
            I=I+1
            SS(I)= VZ
        ENDIF

    ENDIF

C ..... Salto de portadores de carga: Limite superior da coordenada X .....

2100 IF (X.EQ.N) THEN

        GOTO 42

    ENDIF

    VZ=X*N*N + N*Y +Z -N

    IF (SP(VZ).EQ.1.0) THEN

        IF ((VZ.NE.SM(M+1)).AND.(VZ.NE.SM(M-1))) THEN
            I=I+1
            SS(I)= VZ
        ENDIF

```

ENDIF

C Salto de portadores de carga: Limite inferior da coordenada Y

2200 IF (Z.EQ.1) THEN

ZC=N

ELSE

ZC=Z-1

ENDIF

VZ=(X-1)*N*N + N*Y +ZC -N

IF (SP(VZ).EQ.1.0) THEN

IF ((VZ.NE.SM(M+1)).AND.(VZ.NE.SM(M-1))) THEN

I=I+1

SS(I)= VZ

ENDIF

ENDIF

C Salto de portadores de carga: Limite superior da coordenada Z

IF (Z.EQ.N) THEN

ZC=1

ELSE

ZC=Z+1

ENDIF

VZ=(X-1)*N*N + N*Y +ZC -N

IF (SP(VZ).EQ.1.0) THEN

IF ((VZ.NE.SM(M+1)).AND.(VZ.NE.SM(M-1))) THEN

I=I+1

SS(I)= VZ

ENDIF

ENDIF

C Salto de portadores de carga: Limite inferior da coordenada Y

IF (Y.EQ.1) THEN


```

        GOTO 42
    ENDIF
VZ=(X-1)*N*N + N*(Y-1) + Z -N

    YY=INT(100.0*(1.0E-3 + (CO(VZ)/100.0)-INT(CO(VZ)/100.0)))

        IF (YY.EQ.1)      THEN
            SP(VZ)=1.0
        ENDIF

    IF (SP(VZ).EQ.1.0)  THEN

        IF ((VZ.NE.SM(M+1)).AND.(VZ.NE.SM(M-1))) THEN
            I=I+1
            SS(I)= VZ
        ENDIF

    ENDIF

C ..... Salto de portadores de carga: Limite superior da coordenada Y .....

2300  IF (Y.EQ.N) THEN
        GOTO 42
    ENDIF

VZ=(X-1)*N*N + N*(Y+1) + Z -N

    YY=INT(100.0*(1.0E-3 + (CO(VZ)/100.0)-INT(CO(VZ)/100.0)))

        IF (YY.EQ.N)      THEN
            SP(VZ)=1.0
        ENDIF

    IF (SP(VZ).EQ.1.0)  THEN

        IF ((VZ.NE.SM(M+1)).AND.(VZ.NE.SM(M-1))) THEN
            I=I+1
            SS(I)= VZ
        ENDIF

    ENDIF

```

C ----- Probabilidade de haver saltos de portadores de carga -----

```
2400 K=I
      DO 2500 I=1, K,1

          J=INT(SS(I))

          CALL RANDOM(RD)

          IF (RD.LT.PH) THEN

              XH=INT(CO(J)/1.0E4)

              YH=INT(100.0*((CO(J)/10000.0)-(INT(CO(J)/10000.0))))

              ZH=INT(100.0*(1.0E-3 + (CO(J)/100.0)-INT(CO(J)/100.0)))

              IF (CCE.EQ.GCE) THEN

                  NOB=NOB+1

                  WRITE(2,3000) X,Y,Z

                  WRITE(2,3000) XH,YH,ZH

                  WRITE(2,3000) 0,0,0

              ENDIF

              PO=(X-1)*N*N +N*Y +Z -N

              UP=J
                  IF (PO.LT.J) THEN
                      UP=PO
                  ENDIF

              IF (X.NE.XH) THEN
                  BX(UP)=ZHO
              ENDIF

              IF (Y.NE.YH) THEN
                  BY(UP)=ZHO
```

```

ENDIF

IF (Z.NE.ZH) THEN
  IF ((Z.EQ.1).OR.(Z.EQ.N)) THEN
    IF ((ZH.EQ.1).OR.(ZH.EQ.N)) THEN
      UP=J
    IF (PO.GT.J) THEN
      UP=PO
    ENDIF
  ENDIF
ENDIF

ENDIF

ENDIF

BZ(UP)=ZHO

ENDIF

NS=NS+1
NTB=NLM+NS
DB=NTB/TB

IF (DB.GE.DP) THEN
  GOTO 4200
ENDIF

ENDIF

3000  FORMAT(I4,I4,I4)

C  ----- Salto de portadores de cada sitio da molécula -----

2500  CONTINUE

C  ----- Próximo sitio da molécula -----

2000  CONTINUE

C  ----- Inicio de uma nova molécula -----

      GOTO 42

C  ----- Final de célula-----
```

C ----- Fechando arquivos 1 e 2 -----

C ***** Cálculo da resistividade volumétrica *****

C ----- Adição de um bond na direção X -----

4200 IF (CCE.EQ.GCE) THEN

DO 3990 X=1,N-1

DO 3991 Y=1, N

DO 3992 Z=1, N

PO=(X-1)*N*N +N*Y +Z -N

WRITE(7,151) X,Y,Z,REAL(BX(PO)),REAL(BY(PO)),REAL(BZ(PO))

3992 CONTINUE

3991 CONTINUE

3990 CONTINUE

ENDFILE 7

CLOSE(7)

ENDFILE 1

CLOSE(1)

ENDFILE 2

CLOSE(2)

ENDIF

K3=0

TK3=N*N-2*N+2

TK2=TK3-1

PZ3=0

PZ=0

KI=0

XA=1

XAI=1

5000 PZ=PZ+1

IF (PZ.GE.(N3-N*N)) THEN

PZ=0

GOTO 6000

```

ENDIF

X=INT(CO(PZ)/1.0E4)

IF (XA.NE.X) THEN
    XAI=X
    PZ3=PZ-1
    GOTO 5400
ENDIF

Y=INT(100.0*((CO(PZ)/10000.0)-(INT(CO(PZ)/10000.0))))

IF ((Y.EQ.1).OR.(Y.EQ.N)) THEN
    GOTO 5000
ENDIF

K3=PZ-(X-1)*N*N-N+1

IF (K3.LT.2) THEN
    K3=1
ENDIF

IF (K3.GT.TK3) THEN
    K3=TK3
ENDIF

IF (MTX(K3,K3).EQ.(0.0,0.0)) THEN
    MT(K3,K3)=(0.0,0.0)
    GO TO 5000
ENDIF

RO=BX(PZ)

DO 5160,LI=1,TK3,1

    DO 5150,CL=LI,TK3,1

        IF (RO.EQ.((88.0,0.0))) THEN

            IF ((ABS(REAL(MTX(K3,CL)-MTX(K3,K3))).LT.1.0E-32).AND.
C          (ABS(IMAG(MTX(K3,CL)-MTX(K3,K3))).LT.1.0E-32)) THEN

                MA=MTX(LI,K3)
                MTX(K3,CL)=MTX(K3,K3)
                GO TO 5100

```

```

      ENDIF
      IF ((ABS-REAL(MTX(LI,K3)-MTX(K3,K3))).LT.1.0E-32).AND.
C      (ABS(IMAG(MTX(LI,K3)-MTX(K3,K3))).LT.1.0E-32)) THEN

          MA=MTX(K3,CL)
          MTX(LI,K3)=MTX(K3,K3)
          GOTO 5100

      ENDIF

      LL=(MTX(K3,CL)/MTX(K3,K3))
      MA=MTX(LI,K3)*LL

5100      IF ((ABS-REAL(MTX(LI,CL)-MA)).LT.1.0E-32).AND.
C      (ABS(IMAG(MTX(LI,CL)-MA)).LT.1.0E-32)) THEN

          MT(LI,CL)=(0.0,0.0)
          MT(CL,LI)=MT(LI,CL)

          ELSE

          MT(LI,CL)=MTX(LI,CL)-MA
          MT(CL,LI)=MT(LI,CL)

          ENDIF

          ELSE

          Z3= (1.0,0.0) + (MTX(K3,K3)*RO)
          MX=(MTX(LI,K3)*MTX(K3,CL)*RO)/Z3
          MT(LI,CL)=MTX(LI,CL)-MX
          MT(CL,LI)=MT(LI,CL)

          ENDIF

5150      CONTINUE

5160      CONTINUE

      DO 5170,LI=1,TK3,1
          DO 1580,CL=LI,TK3,1
              MTX(LI,CL)=MT(LI,CL)
              MTX(CL,LI)=MTX(LI,CL)
1580          CONTINUE
5170      CONTINUE

```

GOTO 5000

C -----Adição de um bond na direção Z -----

5400 PZ=KI

5500 PZ=PZ+1

IF (PZ.GE.(N3-N*N)) THEN

PZ=0

GOTO 6000

ENDIF

X=INT(CO(PZ)/1.0E4)

IF (XA.NE.X) THEN

GOTO 5600

ENDIF

Y=INT(100.0*((CO(PZ)/10000.0)-(INT(CO(PZ)/10000.0))))

IF ((Y.EQ.1).OR.(Y.EQ.N)) THEN

GOTO 5500

ENDIF

RO=BZ(PZ)

IF (RO.EQ.(88.0,0.0)) THEN

GOTO 5500

ENDIF

K1=PZ-(X-1)*N*N-N+1

IF ((K1.LT.2).OR.(K1.GT.(N*N-2*N+1))) THEN

GOTO 5500

ENDIF

K2=K1+1

LZ=(Y-1)*N+1

IF (K1.EQ.LZ) THEN

K2=K1-(N-1)

```
ENDIF

DO 5560,LI=1,TK3,1

DO 5550,CL=LI,TK3,1

IF (K1.EQ.CL) THEN
    DEL(K1,CL)=(1.0,0.0)
ELSE
    DEL(K1,CL)=(0.0,0.0)
ENDIF
IF (K2.EQ.CL) THEN
    DEL(K2,CL)=(1.0,0.0)
ELSE
    DEL(K2,CL)=(0.0,0.0)
ENDIF
IF (K1.EQ.LI) THEN
    DEL(K1,LI)=(1.0,0.0)
ELSE
    DEL(K1,LI)=(0.0,0.0)
ENDIF
IF (K2.EQ.LI) THEN
    DEL(K2,LI)=(1.0,0.0)
ELSE
    DEL(K2,LI)=(0.0,0.0)
ENDIF

Z1=DEL(K1,CL)-DEL(K2,CL)
Z2=DEL(K1,LI)-DEL(K2,LI)
DD=Z1*Z2
MT(LI,CL)=MTX(LI,CL)+(DD/RO)
MT(CL,LI)=MT(LI,CL)

5550 CONTINUE
5560 CONTINUE

DO 5570 LI=1,TK3,1

DO 5580 CL=LI,TK3,1

    MTX(LI,CL)=MT(LI,CL)
    MTX(CL,LI)=MTX(LI,CL)

5580 CONTINUE

5570 CONTINUE
```



```
GOTO 5500
C -----Adição de um bond na direção Y -----

5600 PZ=KI
5700 PZ=PZ+1

      IF (PZ.GE.(N3-N*N)) THEN
            PZ=0
            GOTO 6000
      ENDIF

      X=INT(CO(PZ)/1.0E4)

      IF (XA.NE.X) THEN
            KI=PZ3
            XA=XAI
            PZ=KI

            IF (X.EQ.N) THEN
                  GOTO 6000
            ENDIF
            GOTO 5000
      ENDIF

      RO=BY(PZ)

      IF (RO.EQ.(88.0,00)) THEN
            GOTO 5700
      ENDIF

      K1=PZ-(X-1)*N*N-N+1
      K2=K1+N

      IF (K2.GT.TK3) THEN
            K2=TK3
      ENDIF

      IF (K1.LT.2) THEN
            K1=1
      ENDIF

      IF (K1.GT.(N*N-2*N+1)) THEN
            GOTO 5700
```

```
ENDIF

Y=INT(100.0*((CO(PZ)/10000.0)-(INT(CO(PZ)/10000.0))))

IF (Y.EQ.1) THEN
    K1=1
ENDIF

IF (Y.EQ.N) THEN
    GOTO 5700
ENDIF

DO 5860,LI=1,TK3,1

DO 5850,CL=LI,TK3,1

    IF (K1.EQ.CL) THEN
        DEL(K1,CL)=(1.0,0.0)
    ELSE
        DEL(K1,CL)=(0.0,0.0)
    ENDIF
    IF (K2.EQ.CL) THEN
        DEL(K2,CL)=(1.0,0.0)
    ELSE
        DEL(K2,CL)=(0.0,0.0)
    ENDIF
    IF (K1.EQ.LI) THEN
        DEL(K1,LI)=(1.0,0.0)
    ELSE
        DEL(K1,LI)=(0.0,0.0)
    ENDIF
    IF (K2.EQ.LI) THEN
        DEL(K2,LI)=(1.0,0.0)
    ELSE
        DEL(K2,LI)=(0.0,0.0)
    ENDIF

    Z1=DEL(K1,CL)-DEL(K2,CL)
    Z2=DEL(K1,LI)-DEL(K2,LI)

    DD=Z1*Z2

    MT(LI,CL)=MTX(LI,CL)+(DD/RO)
    MT(CL,LI)=MT(LI,CL)

5850    CONTINUE
```

```
5860  CONTINUE
DO 5870 LI=1,TK3,1
    DO 5880 CL=LI,TK3,1
        MTX(LI,CL)=MT(LI,CL)
        MTX(CL,LI)=MTX(LI,CL)
5880  CONTINUE
5870  CONTINUE
```

```
GOTO 5700
```

```
CC ***** Gravando tamanho dos arquivos saltos e moléculas *****
```

```
6000  IF (CCE.EQ.GCE) THEN
      TST=NS*2.0
      TOM=ZE+NSM+NLM
```

```
      OPEN
      (UNIT=5,FILE='prench.dat',STATUS='UNKNOWN',FORM='FORMATTED')
      WRITE(5,6100) TOM, TST
6100  FORMAT(F6.1,F6.1)
      ENDFILE 5
      CLOSE(5)
      ENDIF
```

```
C ***** Cálculo da resistividade ac *****
```

```
      IF ((CCE/1.0).EQ.INT(CCE/1.0)) THEN

          COND=MT(1,1)/(CCE*(N-1))

          WRITE(3,1120) REAL(COND),IMAG(COND)
1120  FORMAT(E9.2,1X,E9.2)

          WRITE(4,4110) CCE, REAL(COND), IMAG(COND)
4110  FORMAT(F9.2,E9.2,E9.2)

      ENDIF

4000  CONTINUE

      ENDFILE 3
      CLOSE(3)

      ENDFILE 4
```

CLOSE(4)

C ***** Gravação dos dados de entrada e de saída *****

OPEN (UNIT=6,FILE='saida.dat',STATUS='UNKNOWN',FORM='FORMATTED')

WRITE(6,1500) N
1500 FORMAT('Número de Linhas da Célula=',I3)

WRITE(6,1650) NCE
1650 FORMAT('Número de Células=',F6.2)

WRITE(6,1660) GCE
1660 FORMAT('Número da Célula a ser Gravada=',F5.2)

WRITE(6,1670) TCM
1670 FORMAT('Valor Central da Gaussiana=',I3)

WRITE(6,1680) LAR
1680 FORMAT('Largura da Distribuição Gaussiana=',I6)

WRITE(6,1690) DB
1690 FORMAT('Densidade de Bonds=',F5.3)

WRITE(6,1700) PH
1700 FORMAT('Probabilidade Hopping=',F5.3)

WRITE(6,1710) RSS
1710 FORMAT('Resistência do Hopping=',F16.4)

WRITE(6,1800) REAL(ZHO),IMAG(ZHO)
1800 FORMAT('Impediência Inicial=',F16.8,'+',F16.8,'i')

WRITE(6,1860) OMC
1860 FORMAT('OmegaC Inicial=',F16.8)

WRITE(6,1880) SEED1
1880 FORMAT('Valor da Semente=',I13)
ENDFILE 6
CLOSE(6)

END