

As propriedades notáveis do poliacetileno

LUÍS CARLOS

Departamento de Física, Universidade de Évora, Apt. 94, 7001 Évora Codex

JOSÉ CARMELO

Departamento de Física, Universidade de Évora, Apt. 94, 7001 Évora Codex
Centro de Física da Matéria Condensada (INIC), Av. Prof. Gama Pinto 2, 1699 Lisboa Codex

MANUEL ASSUNÇÃO

Departamento de Física, Universidade de Aveiro, 3800 Aveiro

1. Introdução

As duas últimas décadas foram marcadas por uma série de notáveis descobertas na área dos novos materiais (polímeros condutores, fermiões pesados, vidros de spin, quase-cristais, efeito de Hall quantificado, supercondutores de alta temperatura, etc.).

Embora a utilização tecnológica dos novos materiais seja já uma realidade inegável, prevê-se, por exemplo no caso dos materiais orgânicos moleculares, que as suas futuras aplicações venham culminar numa nova revolução tecnológica, nomeadamente no desenvolvimento e afirmação da electrónica molecular como alternativa à tecnologia do silício, e no desenvolvimento paralelo da micromecânica e da nanomecânica.

De facto, a rápida evolução registada nas últimas décadas na indústria dos semicondutores, está presentemente condicionada pelo aparecimento de alguns problemas relacionados com o aumento da densidade e complexidade dos circuitos integrados. Por outro lado, no domínio da tecnologia informática, as exigências dum aumento progressivo quer da capacidade de memória disponível, quer da velocidade de processamento de dados, sugerem que o futuro neste domínio dificilmente passará pelos semicondutores tradicionais. Aliás é possível mostrar que a microelectrónica à base do silício, tem de facto limites teóricos que brevemente começarão a cercear o seu desenvolvimento tecnológico.

Os materiais moleculares diferem dos materiais inorgânicos covalentes, sendo constituídos

por moléculas mais ou menos complexas, interagando entre si por forças do tipo Van der Waals.

Neste trabalho dedicaremos a nossa atenção aos polímeros condutores, particularmente ao caso do poliacetileno que constitui um exemplo dum material orgânico molecular com propriedades novas não triviais.

Uma vez ultrapassadas as actuais dificuldades relativamente à síntese controlada do poliacetileno e polímeros condutores afins [1] — politiofeno, polifenileno, polianilina, polipirrol, etc. — e também no que respeita ao controlo mais efectivo das propriedades electrónicas e ópticas deste materiais, por alteração da respectiva estrutura química, prevê-se que a sua utilização nos domínios electrónico, óptico e optoelectrónico, combinada com a de outros materiais avançados, constituirá uma alternativa real aos materiais inorgânicos clássicos.

O interesse pelo poliacetileno e sistemas afins é relativamente recente e surgiu da observação duma característica pouco comum à generalidade dos materiais poliméricos: um aumento significativo da condutividade eléctrica quando submetidos a dopagem, isto é, por adição de impurezas aceitadoras ou dadoras de electrões. A constatação de que o processo de dopagem não modifica nem as propriedades elásticas e mecânicas, nem a estabilidade à corrosão, revelou uma nova classe de materiais que combina as propriedades típicas dos plásticos com as propriedades condutoras próprias dos metais.

Na Tabela subsequente apresentamos valores característicos das condutividades eléctricas

de vários polímeros condutores (alguns dos quais dopados). Estes valores são comparados com condutividades de materiais inorgânicos tradicionais. O quadro ilustra bem as propriedades condutoras de alguns materiais poliméricos.

	Polímeros orgânicos	Cristais orgânicos TMTSF ₂ PF ₆ (supercondutor)	Materiais inorgânicos
10 ⁵	Grafite		Cu
	Poliacetileno		Hg
	Poli(p-fenileno)	TTF-TCNQ	Bi
	Polipirrol		Si
10 ⁰			ZnO
	Politiofeno Cu-TCNQ		Ge
10 ⁻⁵			
	Polifthalocianeto	Ag-TCNQ	B
	Poliacetileno*		H ₂ O
10 ⁻¹⁰			I
	Polidiacetileno		
	Polipirrol*	Cu-ftalocianeto	
	Nilon		
10 ⁻¹⁵			
	Poli(p-fenileno)*		
	PVC		
10 ⁻²⁰			
	Poliimida (Kapton)	Diamante	SiO ₂
	PTFE (Teflon)		

Condutividade eléctrica ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) de alguns materiais orgânicos e inorgânicos (*sistemas não dopados).

A investigação aplicada nesta área tem registado, nos últimos anos, desenvolvimentos significativos. Como exemplos de aplicações actuais dos polímeros condutores nos domínios electrónico, óptico e optoelectrónico podemos referir, entre outras, díodos, transistores e condensadores, sensores químicos, baterias recarregáveis e eléctrodos em geradores electroquímicos, células solares, dispositivos poliméricos electrocrómicos, armazenadores de informação óptica, etc.

2. Polímeros condutores electrónicos: o poliacetileno

O poliacetileno foi pela primeira vez sintetizado por Shirakawa e Ikeda em 1971 [2]. Contudo só alguns anos mais tarde foi detectado o aspecto mais notável e inesperado das propriedades deste material [3], que como já referimos consiste no facto de, quando dopado, sofrer uma variação de condutividade eléctrica

cuja magnitude assume valores pouco comuns: de cerca de $10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (amostra não dopada) a $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (amostra dopada), o que corresponde a catorze ordens de grandeza! Notável é ainda o facto do processo de dopagem ser reversível. Esta propriedade do poliacetileno constitui aliás a base da investigação, desenvolvida em vários laboratórios, tendo em vista a sua futura utilização em electrónica molecular e mesmo em sistemas neuronais moleculares.

2.1. Preparação e caracterização do poliacetileno

O poliacetileno é formado por cadeias de carbono e hidrogénio exibindo geometria estrutural variável. A sua polimerização, isto é, o processo de preparação das cadeias $(\text{CH})_x$ à custa dos seus componentes monoméricos, pode realizar-se por vários métodos [1], [8].

Numa polimerização normal, os filmes de $(\text{CH})_x$ consistem num grande número de pequenas fibrilas, de aproximadamente 200 Å de diâmetro, aleatoriamente orientadas, ocupando apenas cerca de 1/4 a 1/2 do volume total dos filmes e uma superfície efectiva de aproximadamente 60 m²/g. Por um processo que combina técnicas mecânicas e térmicas, é possível obter uma orientação parcial nas fibrilas constituintes do poliacetileno. As amostras assim obtidas exibem uma considerável anisotropia tanto eléctrica como óptica.

A síntese de amostras de poliacetileno com propriedades absolutamente controladas é, ainda hoje, uma exigência que apresenta alguns problemas. Estas dificuldades tendem aliás a limitar a produção deste polímero a dois ou três laboratórios em todo o mundo.

2.2. Estrutura molecular do poliacetileno

A estrutura linear do trans-poliacetileno — o isómero termodinamicamente mais estável — (ver Fig. 1) corresponde a uma longa cadeia

de unidades CH, que no seu conjunto formam uma rede de cadeias quase-unidimensionais.

As ligações entre os átomos constituintes destas cadeias são descritas em termos de orbitais moleculares resultantes da hibridização dos orbitais atômicos de valência do carbono. No caso do trans-poliacetileno, a hibridização ade-

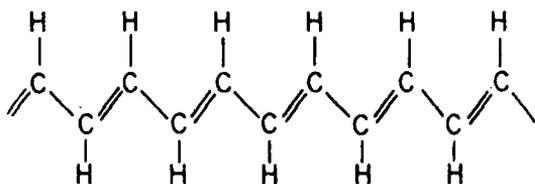


Fig. 1 — Estrutura linear do trans-poliacetileno.

quada é a que corresponde à construção de três orbitais híbridos (orbitais sp^2) equivalentes, coplanares e formando ângulos de 120° entre si (ver Fig. 2). Estes orbitais (do tipo σ) resultam da combinação dos orbitais atômicos s , p_x e p_y . O orbital p_z permanece inalterável e aponta na direcção perpendicular ao plano dos outros três (orbital tipo π).

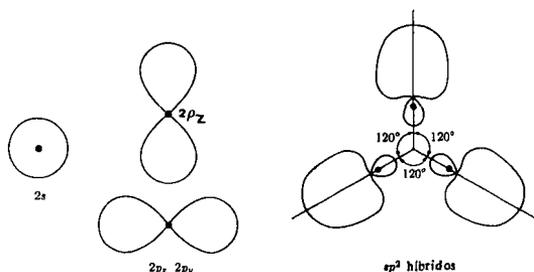


Fig. 2 — Representação esquemática da formação de orbitais híbridos sp^2 (para maior clareza os orbitais estão deslocados da sua origem comum).

A ligação química no seio das cadeias moleculares resulta da intersecção dos orbitais σ . O facto destes orbitais serem coplanares, implica que as cadeias de trans-poliacetileno tenham uma estrutura planar. Por outro lado, a deslocalização dos orbitais π , isto é, a tendência dos electrões que os ocupam a passarem de uns orbitais para os outros, que é representada na Fig. 1 pela alternância das ligações

simples e duplas entre os átomos de Carbono, está intimamente relacionada com as propriedades de condução eléctrica deste material.

3. Propriedades electrónicas do poliacetileno puro: instabilidade de Peierls

No seu estado puro, o poliacetileno apresenta valores de condutividade eléctrica próprios de um semiconductor.

No caso de amostras de trans-poliacetileno, a considerável anisotropia eléctrica observada experimentalmente, serve de base a modelos simples, em que a descrição do sistema se faz em termos de cadeias quase-unidimensionais fracamente acopladas por forças do tipo Van der Waals. Os modelos mais simples [1]-[8], que consideram um sistema de cadeias unidimensionais paralelas e independentes, conduzem a uma electrónica molecular, tendo como base a sobreposição dos orbitais π ao longo das cadeias. No caso do poliacetileno puro, o preenchimento de banda obtido corresponde à situação duma banda meia cheia, pois o número de electrões π iguala o número de átomos de carbono. Este modelo simples não explica contudo as propriedades semiconductoras do material, o que exigiria duas bandas separadas por um hiato de energia e não uma única banda semipreenchida (característica dum metal).

A resposta a este problema advém do carácter quase-unidimensional das cadeias, o que permite a ocorrência dum efeito conhecido por instabilidade de Peierls: a configuração termodinamicamente mais estável duma cadeia unidimensional não corresponde à representada na Fig. 1, em que os comprimentos l das ligações entre átomos de carbono sucessivos são todos iguais, correspondendo antes à chamada configuração dimerizada, em que as ligações apresentam alternadamente comprimentos diferentes: $l + \delta l$ e $l - \delta l$, com $|\delta l| \ll l$.

Note-se que as posições dos átomos considerados na Fig. 1, bem como as relativas à configuração dimerizada, se referem ao estado fundamental ($T=0$ K).

Aquele efeito, que foi observado experimentalmente, tem como base pequenas trocas de energia, bem como trocas de momento de valor absoluto $2K_F$, entre os modos de vibração da rede e os electrões π .

No caso unidimensional, os valores de momento linear dos electrões numa banda molecular são representados por números reais positivos (que descrevem o deslocamento de electrões da esquerda para a direita) ou negativos (que representam electrões deslocando-se em sentido contrário). Os momentos lineares $K_F = \pm \pi c/2$, onde c é a concentração de electrões π nas cadeias, correspondem aos momentos que definem o preenchimento de banda no zero absoluto, isto é, que separam a zona preenchida da banda não preenchida.

A instabilidade de Peierls, que é um efeito unidimensional relacionado com o facto de num sistema de cadeias paralelas a superfície de Fermi ter a forma de dois planos paralelos, implica uma distorção da rede de modulação $2K_F$. No caso particular da banda meia cheia ($2K_F = \pi/a$), esta distorção da rede assume a forma da dimerização já referida.

Sem descrever em detalhe o formalismo teórico subjacente à instabilidade de Peierls, digamos que, para além da distorção na cadeia dos átomos de carbono, ela implica um outro efeito extremamente importante na banda molecular dos electrões π : a sua divisão em duas novas bandas, separadas por um hiato de energia que, para qualquer preenchimento de banda, se situa na superfície de Fermi. É possível mostrar que no presente caso unidimensional, este estado semiconductor, caracterizado quer pela existência dum hiato, separando as duas bandas moleculares dos electrões π , quer pelo facto das ligações entre os átomos de carbono nas cadeias se apresentarem distorcidas, é termodinamicamente mais estável que o estado metálico (sem hiato, caracterizado por uma única banda molecular e com cadeias de carbono não distorcidas).

Modelos teóricos, tendo como base a sobreposição dos orbitais π e o mecanismo subjacente à instabilidade de Peierls, mas que não tomam em devida conta as repulsões existentes entre os electrões π devido à força de

Coulomb entre cargas do mesmo sinal, conduzem a resultados qualitativamente satisfatórios para as propriedades eléctricas do poliacetileno puro [1], [5], [8].

Quantitativamente surgem no entanto discrepâncias, sendo por exemplo o valor determinado por estes modelos para o hiato inferior ao obtido experimentalmente.

4. A transição semiconductor-metal e as repulsões electrónicas Coulombianas

No caso de sistemas envolvendo efeitos de «baixa dimensão» e ao contrário dos sistemas tridimensionais normalmente estudados em Física da Matéria Condensada, as interações repulsivas entre os electrões parecem assumir um papel relevante.

No caso particular do poliacetileno, se os modelos simples que referimos na secção anterior fornecem um cenário satisfatório para a compreensão da física associada ao seu carácter semiconductor quando puro, não parecem contudo explicar convenientemente a transição para o estado metálico observada devido à dopagem das amostras.

4.1. O conceito de solitão

No caso particular da banda meia cheia, a dimerização associada à instabilidade de Peierls pode assumir duas configurações com igual estabilidade termodinâmica:

Configuração I — A ligação entre os átomos 1 e 2 tem comprimento $l - \delta l$, entre os átomos 2 e 3 $l + \delta l$, etc.

Configuração II — A ligação entre os átomos 1 e 2 tem comprimento $l + \delta l$, entre os átomos 2 e 3 $l - \delta l$, etc.

Uma cadeia dimerizada, sem defeitos, assumirá uma destas configurações.

O importante conceito de solitão refere-se a uma cadeia onde coexistam domínios das configurações I e II. Aos defeitos que ocorrem nas zonas de fronteira entre esses domínios

chamamos solitões. Estudos teóricos indicam que a estabilidade termodinâmica máxima de tais defeitos ocorre quando estes ocupam cerca de sete átomos de carbono na cadeia [7]. O caso mais simples, em que o solitão se reduz a um ponto da cadeia, está representado na Fig. 3.



Fig. 3 — Representação esquemática de um solitão numa cadeia de trans-poliacetileno.

Como no caso das impurezas num semicondutor, os solitões manifestam-se no espectro dos electrões π através de estados que surgem no meio do hiato de energia.

4.2. A transição semicondutor-metal

Os dados experimentais indicam que, no caso do poliacetileno, esta transição, que corresponde a uma invulgar variação de condutividade eléctrica, toma lugar para valores de dopagem que rondam os 6 % [8].

A aplicação de modelos simples de uma partícula só (isto é, aqueles que desprezam as interacções electrão-electrão) indica que a dopagem conduz a um estado também semicondutor, caracterizado por uma distorção da rede de modulação $2K_F$, em que K_F é o módulo do vector de Fermi no novo preenchimento de banda resultante da variação do número de electrões π (associada à dopagem).

Para valores de dopagem muito pequenos, a configuração termodinamicamente mais estável corresponde a uma rede de solitões, em que o número de solitões iguala o de lacunas ou electrões associados à dopagem. Contudo, a rede de solitões, que evolui continuamente para a fase caracterizada pela distorção de rede de modulação $2K_F$, é também um estado semicondutor, pelo que os referidos modelos não prevêm qualquer transição semicondutor-metal.

Mesmo que se considere que sejam os próprios solitões que se tornam móveis, dando origem às propriedades condutoras do polímero dopado, estes modelos falham pois, em vez de se obter um estado metálico para valores de dopagem iguais ou superiores a 6 %, conforme os dados experimentais indicam, conduzem a uma fase metálica que está restringida a valores de dopagem muito inferiores.

A introdução das repulsões Coulombianas entre os electrões é um problema teórico complicado [8]-[14]. Não se pretende neste trabalho abordar técnicas teóricas complexas que ultrapassem o seu âmbito. Pretende-se antes realçar as presentes dificuldades no que respeita à compreensão das notáveis propriedades eléctricas do poliacetileno e esboçar algumas hipóteses sobre os mecanismos físicos a elas associadas.

Estudos teóricos tendo como base a combinação de diferentes efeitos, como a intersecção dos orbitais π , que permite introduzir o conceito de banda molecular, a instabilidade de Peierls, que a divide em duas bandas separadas por um hiato de energia e, finalmente, as repulsões Coulombianas entre os electrões, conduzem aos seguintes resultados [1], [8]):

- No caso do poliacetileno puro, o hiato assume valores de acordo com os obtidos a partir de dados experimentais.
- A dopagem induz uma transição para a rede de solitões que evolui continuamente para a fase com distorção da rede de modulação $2K_F$.
- Contudo, e ao contrário do caso da banda meia cheia, para outros preenchimentos de banda as repulsões Coulombianas tendem a destruir a instabilidade de Peierls, sendo este efeito tanto mais forte quanto maior for o afastamento relativamente à banda meia cheia.
- Para os parâmetros característicos do poliacetileno, as interacções electrão-electrão anulam o hiato de energia para valores de dopagem situados entre 3 e 6 %, dando origem a uma transição entre o estado semicondutor caracteri-

zado pela modulação $2K_F$, e um estado metálico caracterizado por uma só banda molecular e por cadeias de carbono não distorcidas.

5. Conclusões

Embora os resultados que acabamos de referir sugiram que as interacções electrão-electão jogam um papel importante na explicação dos mecanismos físicos justificativos das notáveis propriedades do poliacetileno (que quando dopado exhibe simultaneamente propriedades elásticas e mecânicas características dos polímeros e plásticos, e propriedades condutoras semelhantes às dos metais) há que realçar que não existem ideias definitivas sobre a relação entre os diferentes efeitos que contribuem para a física deste material.

De facto, os resultados teóricos que referimos não tomam em consideração por exemplo a desordem do sistema real. No material real, as cadeias apresentam geometrias estruturais seguramente mais complicadas que o sistema formado por cadeias paralelas, teoricamente considerado.

Outro problema é o processo de condução entre as diferentes fibrilas por que é constituído o material. É bem possível que exista mobilidade dos solitões, o que aliás poderia, em parte, estar também relacionado com as correlações electrónicas.

De qualquer modo, embora a física deste composto orgânico seja certamente a resultante duma série de processos de origens diversas, existe suficiente evidência para se considerar que as correlações electrónicas, ao contrário do que se passa nos materiais inorgânicos tradicionais, assumem no poliacetileno um papel importante. Há aliás que realçar que cálculos teóricos baseados nos efeitos das interacções electrão-electrão provêm, para o hiato de energia do poliacetileno, valores quantitativos em acordo com os obtidos experimentalmente [1].

Paralelamente à necessidade duma refinação do processo de síntese controlada, é indis-

pensável uma melhor e mais quantitativa compreensão teórica dos mecanismos subjacentes às propriedades do poliacetileno e materiais afins, pois só desse modo se conseguirá um controlo mais efectivo das respectivas propriedades electrónicas e ópticas por alteração da estrutura química, indispensável ao desenvolvimento das aplicações tecnológicas destes materiais moleculares orgânicos.

Uma conclusão é contudo segura: a física não trivial destes novos materiais tem por base mecanismos físicos também não triviais, no sentido em que fogem aos cenários associados à física dos materiais inorgânicos tradicionais.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. CARLOS — «Propriedades Estruturais e Electrónicas dos Materiais Poliméricos Condutores» (Trabalho de síntese no âmbito das Provas de Aptidão Pedagógica e Capacidade Científica), Universidade de Évora 1989 (não publicado).
- [2] H. SHIRAKAWA e S. IKEDA — *Polym. J.*, **2**, 231 (1971).
- [3] T. ITO, H. SHIRAKAWA e S. IKEDA — *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.*, **12**, 11 (1974).
- [4] E. HÜCKEL — *Z Phys.*, **76**, 628 (1978).
- [5] W. SU, J. SCHRIEFFER e A. HEEGER — *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1698 (1979).
- [6] D. BAERISWYL, G. HARBEKE, H. KIESS e W. MEYER — «Offprints From Electronic Properties of Polymers» (Ed. J. Mort & G. Pfister), *John Wiley & Sons, Inc.*, pp. 267-326 (1982).
- [7] W. SU, J. SCHRIEFFER e A. HEEGER — *Phys. Rev. B.*, **22**, 2099 (1980).
- [8] D. BAERISWYL, J. CARMELO, K. MAKI — *Synth. Met.*, **21**, 271 (1987).
- [9] D. BAERISWYL, J. CARMELO e A. LUTHER — *Phys. Rev. B.*, **33**, 7247 (1986); **34**, 8976 (1986).
- [10] J. CARMELO & D. BAERISWYL — *Phys. Rev. B.*, **37**, 7541 (1988).
- [11] J. CARMELO & D. BAERISWYL — *Int. J. Mod. Phys. B.*, **1**, 1013 (1988).
- [12] J. CARMELO & D. BAERISWYL — *Physica C.*, **153**, 1281 (1988).
- [13] J. CARMELO, D. BAERISWYL e X. ZOTOS — «Proceedings of Nato Advanced Research Workshop on Interacting Electrons in Reduced Dimensions (Eds. D. Baeriswyl & D. Campbell), *Plenum Press* (1990).
- [14] D. BAERISWYL e K. MAKI — *Phys. Rev. B.*, **31**, 6633 (1985); *Proc. Int. Conf. on «Synthetic Metals» (Kyoto 1986), Synth. Met.* (1987).