

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**ORDENAMENTO FERROMAGNÉTICO EM POLI(3-HEXILTIOFENO)
À TEMPERATURA AMBIENTE**

FERNANDO ROGÉRIO DE PAULA

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciências

Orientador: Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira

Co-orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira

SÃO CARLOS – SP

2009

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

P324of

Paula, Fernando Rogério de.

Ordenamento ferromagnético em poli(3-hexiltiofeno)
à temperatura ambiente / Fernando Rogério de Paula. -- São
Carlos : UFSCar, 2009.

156 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,
2009.

1. Magnetismo. 2. Polímeros condutores. I. Título.

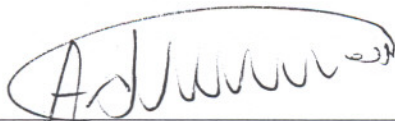
CDD: 538 (20^a)

Fernando Rogério de Paula

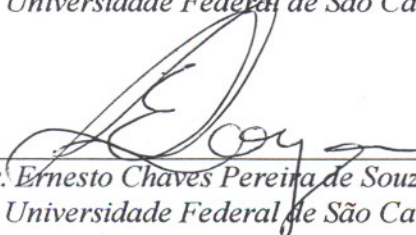
Tese de Doutorado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Aprovado em 14 de julho de 2009.

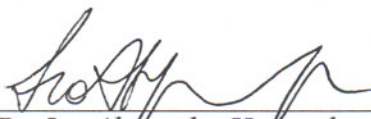
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza (Co-orientador)
Universidade Federal de São Carlos - DQ



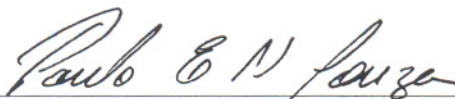
Prof. Dr. Ivo Alexandre Hummelgen
Universidade Federal do Paraná - DF



Prof. Dr. Klaus Werner Capelle
Universidade de São Paulo- IFSC



Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule
Universidade de São Paulo - IQSC



Prof. Dr. Paulo Eduardo Narcizo de Souza
Universidade Estadual de Goiás - UnUCET

Esta tese é dedicada à minha família

À memória de meu pai e minha querida avó materna

Agradecimento

Em primeiro lugar, gostaria de agradecer ao Prof. Adilson pela orientação e oportunidade e pela paciência nesses quatro anos dedicados a esta tese. Devo ao Prof. Adilson a maior parte do meu aprendizado sobre temas fundamentais em magnetismo. Ao prof. Ernesto agradeço pela co-orientação e apoio científico.

Agradeço à Sandra, pelo amor e companheirismo nesses quatro anos, e sem dúvida a sua família que me recebeu de braços abertos. Tenho também inúmeras pessoas a agradecer, as quais contribuíram de algum modo para a realização desta tese, seja através de discussões dos temas aqui abordados, seja pelo companheirismo. São eles em ordem alfabética: Alexandre, André, Cesar, Cristiane, Fabiano, Fernando, Juliana, Pedro, Rafael e Varalda.

Agradeço imensamente ao Prof. Ortiz pela amizade e exemplo de pesquisador.

Finalmente, agradeço às agências de fomento CAPES e FAPESP que ofereceram os meios financeiros para a realização deste trabalho.

Abreviaturas Utilizadas

BC: banda de condução

BV: banda de valência

Q: carga referente à curva de crescimento

E: variável potencial aplicado

E_{dis} : energia de distorção elástica

E_{IP-d} : energia de ionização da molécula distorcida

E_{IP-V} : a energia de ionização vertical

E_{pa} : potencial de pico anódico

E_{pc} : potencial de pico catódico

E_{re} : energia de relaxação

FC: field cooled

HOMO: orbital molecular ocupado de mais alta energia

i_a : densidade de corrente de pico anódica

i_c : densidade de corrente do pico catódico

H: campo magnético aplicado

H_c : campo coercivo

LUMO: orbital molecular desocupado de mais baixa energia

M: magnetização

M_r : magnetização remanente

M_s : magnetização de saturação

$M_{Sat.Fer.}$: magnetização de saturação ferromagnética

$M_{Sat.Par.}$: magnetização de saturação paramagnética

EPR: ressonância paramagnética de elétrons

T: temperatura

V_{ca} : potencial de circuito aberto

ZFC: zero field cooled

μ : momento magnético

μ_B : magneton de Bohr

Lista de Figuras

Figura 1: Parte da estrutura de alguns polímeros condutores intrínsecos [32].	23
Figura 2: Representação dos orbitais moleculares π e σ formados entre dois átomos de carbono sp^2 e distribuição de energia.	25
Figura 3: Estrutura química do poliacetileno não-dopado: (a) trans-poliacetileno e (b) cis-poliacetileno.	25
Figura 4: Estrutura de banda do trans-poliacetileno, onde “a” é a constante de rede e \mathcal{E}_κ é a energia. (a) com a instabilidade de Peierls e (b) sem a instabilidade de Peierls [33].	26
Figura 5: Ilustração das energias envolvidas no processo de ionização molecular, $E_{IP,V}$ é a energia de ionização vertical, E_{re} é a energia de relaxação ganha no estado ionizado, E_{dis} é a energia de distorção elástica e E_{IP-d} é a energia de ionização da molécula distorcida [38].	27
Figura 6: Ilustração esquemática dos níveis de energia para uma molécula orgânica, como exemplo, bifenil, em seu estado eletrônico fundamental. (a) geometria de equilíbrio do estado fundamental e (b) geometria de equilíbrio do primeiro estado ionizado [38].	28
Figura 7: Estruturas para o politiofeno. (a) polímero neutro, forma aromática; (b) pólaron e (c) bipólaron, formas quinóides.	29
Figura 8: Estrutura de banda do politiofeno em função do grau da dopagem. (a) não dopado, (b) baixa dopagem, formação de pólarons, (c) grau moderado de dopagem, formação de bipólarons e (d) alta dopagem, formação da banda bipolarônica.	30
Figura 9: Representação dos níveis de energia dos sólitons para o trans-poliacetileno. (BV) banda de valência e (BC) banda de condução.	31
Figura 10: Dopagem do tipo-p para o poliacetileno. (a) cadeia neutra, (b) cátion radical, (c) dicátion e (d) sólito positivo.	31
Figura 11: Dopagem do tipo-n para o poliacetileno. (a) cadeia neutra, (b) cátion radical, (c) dicátion e (d) sólito negativo.	32
Figura 12: Estruturas e máxima condutividade elétrica para alguns polímeros condutores.	33
Figura 13: Estruturas do tiofeno (a), 3-metiltiofeno (b) e 3-hexiltiofeno (c).	34
Figura 14: Acoplamento 2 – 2' e 2 – 3' na polimerização do tiofeno.	35
Figura 15: Síntese eletroquímica de politiofenos [52, 53].	36
Figura 16: Defeitos químicos e conformacionais em politiofeno	42
Figura 17: Dependência da suscetibilidade magnética (χ), largura de linha pico a pico (ΔH_{pp}) e fator g do P3PT durante a dopagem eletroquímica com ClO_4^- na temperatura ambiente com a concentração de dopante [111].	46
Figura 18: Curva de suscetibilidade magnética (χ) em função da temperatura. (a) Polipirrol dopado com BF_4^- e (b) politiofeno dopado com BF_4^- [112]. As amostras foram polimerizadas eletroquimicamente. ...	47

Figura 19: (a) suscetibilidade magnética, componente real (χ') e imaginária (χ'') do PDDT (1) antes e (2) depois do tratamento térmico (5h, 453 K): campo ac, 800 Am ⁻¹ , campo dc, 0 Am ⁻¹ , f = 22,2Hz [113].	47
Figura 20: Suscetibilidade magnética em função da temperatura para poli(alquiltiofenos) dopados com diferentes concentrações de FeCl ₄ ⁻ [114].	48
Figura 21: Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra P3OT medida em diferentes temperaturas [114].	49
Figura 22: Curva χT em função da temperatura para amostras de poli(3-hexiltiofeno), (círculo) regioregular e (diamante) regiorandômica [115].	49
Figura 23: Curva de magnetização e função do campo magnético aplicado e curva da suscetibilidade em função da temperatura. (a) polianilina dopado com ácido salicílico (PANI-AS, [anilina]/[SA] = 1:0,1) e (b) (PANI-AS, [anilina]/[SA] = 1:1) [116].	50
Figura 24: Curva da suscetibilidade magnética em função da temperatura para polianilina dopada com ácido molibdênico (PANI-AS, [anilina]/[MA] = 1:1), medido em campo magnético de B = 10 kOe [116].	51
Figura 25: Curva de magnetização em função da temperatura e campo magnético aplicado, para o composto de polianilina com aceitador molecular, tetracianoquinodimetano (TCNQ). (a) (círculo) estado inicial e (quadrado) medida três meses depois. (b) difração de raio-X, (círculo) estado inicial e (quadrado) medida três meses depois [117].	51
Figura 26: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K para a amostra de poli(3-metiltiofeno) preparada em meio de LiClO ₄ e 25° C e parcialmente reduzida até o potencial de 0,35 V, medida após a síntese (quadrado) e (b) a mesma amostra medida após 150 dias (círculo), guardada em condições atmosféricas [118].	52
Figura 27: (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético completa para amostras preparadas em dia de muita umidade (círculo) e dia de pouca umidade (quadrado). As amostras de poli(3-metiltiofeno) foram preparadas em meio de LiClO ₄ a 25° C e parcialmente reduzidas até o potencial de 0,35 V [119], (b) Ampliação das curvas.	53
Figura 28: Magnetização como uma função do campo magnético subtraindo a porção diamagnética do poli(3-metiltiofeno) dopado com LiClO ₄ , preparado sem adição de água e na presença de 200 ppm, e parcialmente reduzido a 0,35 V. Medidas realizadas em 300 K [119]. (a) Representação da curva de histerese completa; (b) Detalhes das curvas.	54
Figura 29: Magnetização em função do campo magnético subtraindo a porção diamagnética do poli(3-metiltiofeno) dopado com LiClO ₄ , parcialmente reduzido a 0,35 V e prensado com diferentes pressões: 250 bar, 583 bar e 833 bar. Medidas realizadas em 300 K [119]. (a) Representação da curva completa; (b) Detalhes das curvas.	54
Figura 30: Intensidade da linha de EPR em função da temperatura, mostrado em uma escala logarítmica, para a amostra de poli(3-metiltiofeno) preparada com 200 ppm de água, dopada com ânions ClO ₄ ⁻ , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada dentro da câmara seca [119].	55

Figura 31: Curva da magnetização espontânea para uma amostra de poli(3-metiltiofeno) preparada na presença de 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada na câmara seca. Campos magnéticos aplicados de (círculo) $H = 500$ Oe, linha sólida: ajuste com $M(T) = M(0) - aT^{3/2}$. (Cruz) $H = 1000$ Oe e (quadrado) $H = 5000$ Oe, linha pontilhada: ajuste com $M(T) = M(0) - bT$ [119, 121].....	56
Figura 32: Célula eletroquímica utilizada para a eletropolimerização do poli(3-hexiltiofeno).	59
Figura 33: Caixa seca saturada com argônio utilizada na polimerização das amostras de poli(3-hexiltiofeno).....	60
Figura 34: Pastilhador de silicone utilizado para prensar isostaticamente as amostras pó.....	61
Figura 35: Desenho esquemático do magnetômetro SQUID MPMS, gradiômetro e bobinas de detecção supercondutoras.	63
Figura 36: (a) Porta amostra de plástico utilizado como suporte das amostras prensadas e (b) para as amostras no estado pó.....	65
Figura 37: Recipiente com baixa pressão, 10^{-1} bar utilizado para guardar amostras de poli(3-hexiltiofeno).....	65
Figura 38: Potenciostato/galvanostato utilizado na polimerização e caracterização das amostras de poli(3-hexiltiofeno).....	66
Figura 39: Potenciostato/galvanostato utilizado na polimerização e caracterização das amostras de poli(3-hexiltiofeno).....	66
Figura 40: Magnetômetro SQUID completo, incluindo gabinete do dewar, dewar, controlador geral, fonte do magneto supercondutor, controlador de temperatura, unidade de potência, unidade de controle de fluxo de gás do magneto, microcomputador e monitor.....	67
Figura 41: Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) no estado pó dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. A linha sólida representa o ajuste linear para a obtenção da contribuição diamagnética segundo a expressão $M = \chi_D H$. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.....	69
Figura 42: Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) no estado pó dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. No quadro inserido na figura, detalhes da curva de magnetização. Na curva a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.	70
Figura 43: Magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) no estado pó dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.....	71
Figura 44: Magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) no estado pó dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. Em 5 K, a linha sólida representa o ajuste com a expressão $M(H) = M_{\text{Sat.Par.}} \tanh(\alpha H) + M_{\text{Sat.Fer.}}$ para $H \geq 5\text{kOe}$. No quadro inserido na figura, detalhes da curva de magnetização. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.....	71

Figura 45: Magnetização espontânea em função da temperatura para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) no estado pó dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. A amostra foi resfriada de 300 a 5 K sem aplicação de um campo magnético. Em 5 K um campo magnético de 50 kOe foi aplicado por 10 minutos e removido. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo. 74

Figura 46: (a) Curva de magnetização em função da temperatura (ZFC), para um campo magnético aplicado de 100 Oe. A linha contínua representa o ajuste obtido com a lei de Curie-Weiss. (b) Inverso da suscetibilidade, sem contribuição linear, em função da temperatura. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo. 76

Figura 47: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K (triângulo) e 300 K (círculo) para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. (b) Detalhes das curvas. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo. 77

Figura 48: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K (triângulo) e 300 K (círculo) para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. (b) Detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo. 78

Figura 49: Magnetização espontânea em função da temperatura para a amostra prensada resfriada de 300 a 5 K sem aplicação de um campo magnético. Em 5 K um campo magnético de 50 kOe foi aplicado por 10 minutos e removido. A linha contínua representa o ajuste dado pela equação $M(T) = M(0) - bT$ [123]. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo. 80

Figura 50: (a) Curva de magnetização em função da temperatura, procedimento ZFC (círculo) e FC (triângulo), para diferentes campos magnéticos aplicado na amostra, (a) 100 Oe e (b) 1000 Oe. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo. 81

Figura 51: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K, para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. A amostra medida logo após a síntese (círculo), 30 dias (triângulo) e 70 dias após a primeira medida (quadrado). (b) Detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo. 84

Figura 52: Magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 e 300 K, prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. (a) Medidas da magnetização após a síntese (triângulo) e após o tratamento térmico de 400 K por 12 horas (círculo). Em (b) detalhes das curvas. Em (c), medida da magnetização em 300 K (círculo) sem o tratamento térmico e (triângulo) com o tratamento térmico. Em (d) detalhes das curvas. As contribuições diamagnéticas de todas as curvas foram subtraídas. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo. 86

Figura 53: Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno), prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzidas em diferentes

potenciais de oxidação. (a) representação da curva completa e (b) detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo. 90

Figura 54: Magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno), prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzidas em diferentes potenciais de oxidação. (a) representação da curva completa e (b) detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo. 91

Figura 55: Magnetização espontânea em função da temperatura para as amostras de poli(3-hexiltiofeno), prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzidas em diferentes potenciais de oxidação. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo. . 92

Figura 56: Valores da magnetização de saturação da contribuição ferromagnética (a), magnetização remanente (b) em 5 e 300 K, magnetização de saturação da contribuição paramagnética (c) em 5 K, (d) os campos coercivos, em 5 e 300 K, em (e) o número de momentos magnéticos que contribuem o comportamento paramagnético e em (f) o número de momentos magnéticos que contribuem para o comportamento ferromagnético. Valores obtidos em função do potencial de redução..... 94

Figura 57: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno), dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzidas a 0,80 V e prensadas em diferentes pressões. (b) Detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo..... 97

Figura 58: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno), dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzidas a 0.80 V e prensadas em diferentes pressões. (b) Detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo..... 98

Figura 59: Magnetização espontânea em função da temperatura para amostras de poli(3-hexiltiofeno), dopada com ClO_4^- , parcialmente reduzidas a 0,80 V e prensadas em diferentes pressões. As amostras foram esfriadas até 5K sem campo magnético aplicado. Em 5K foi aplicado 50 kOe por 10 minutos e removido. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo. 99

Figura 60: Valores da magnetização de saturação da contribuição ferromagnética (a), magnetização remanente (b) em 5 e 300 K, magnetização de saturação da contribuição paramagnética (c) em 5 K, em (d) o campo coercivo em 5 e 300 K, em (e) o número de momentos magnéticos que contribuem para o comportamento paramagnético e em (f) o número de momentos magnéticos que contribuem para o comportamento ferromagnético. Valores obtidos em função da pressão isostática utilizada para preparar as amostras. 101

Figura 61: Estimativa da energia de troca (J) entre o momento magnético e os vizinhos mais próximo, determinados a partir da temperatura crítica, obtidas das curvas de magnetização espontânea (figura 59) através do ajuste dado pela equação $M(T) = M(0) - bT$ 103

Figura 62: Curva de densidade de corrente do poli(3-hexiltiofeno) preparado na ausência e com adição de 400 ppm de água na solução eletrolítica..... 105

Figura 63: Voltametria cíclica para o poli(3-hexiltiofeno) preparado eletroquimicamente em solução de acetonitrila com eletrólito suporte LiClO_4 (0,1 M), com 0,2 M de concentração de monômero e potencial constante de 1,6 V (vs Ag). As amostras foram preparadas na ausência e com adição de 400 ppm de água na solução de síntese. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em soluções iguais a das polimerizações, porém sem adição de monômero. O intervalo de varredura do potencial foi de 0 – 1,2V com incremento de 10mV/s. A temperatura do sistema foi de 298 K.	105
Figura 64: Micrografias das amostras de poli(3-hexiltiofeno) preparadas com diferentes concentrações de água na solução durante a síntese. (a) Sem adição de água e (b) 100 ppm, (c) 200 ppm, (d) 300 ppm e (e) 400 ppm de água. Escala 2 μm	107
Figura 65: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno) prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V e preparadas com diferentes concentrações de água. (b) Detalhes das curvas. As contribuições diamagnéticas das curvas foram subtraídas. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.	109
Figura 66: (a) magnetização em função do campo magnético aplicado, em 5 K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno) prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V e sintetizadas com diferentes concentrações de água na solução eletrolítica. (b) detalhes da magnetização remanente e campo coercivo. Nas curvas, a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.....	110
Figura 67: Magnetização espontânea em função da temperatura para amostras de poli(3-hexiltiofeno), dopada com ClO_4^- , parcialmente reduzida a 0,80 V e preparadas com diferentes concentrações de água. As amostras foram esfriadas até 5K sem campo magnético aplicado. Em 5 K foi aplicado 50 kOe por 10 minutos e removido. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.	111
Figura 68: Valores da magnetização de saturação da contribuição ferromagnética (a), magnetização remanente (b) em 5 e 300 K, magnetização de saturação da contribuição paramagnética (c) em 5 K e em (d) o campo coercivo em 5 e 300 K, em (e) o número de momentos magnéticos que contribuem para a contribuição paramagnética e em (f) o número de momentos magnéticos que contribuem para a contribuição ferromagnética. Valores obtidos em função da concentração de água adicionada na solução de síntese das amostras.	113
Figura 69: Curva de densidade de corrente do poli(3-hexiltiofeno) polimerizados com potenciais de 1,60 e 1,90 V (vs Ag) e carga máxima de 500 mC/cm ²	116
Figura 70: Voltametria cíclica para o poli(3-hexiltiofeno) preparado eletroquimicamente em solução de acetonitrila com eletrólito suporte LiClO_4 (0,1 M), com 0,20 M de concentração de monômero e com adição de 200 ppm de água na solução eletrolítica. As amostras foram preparadas com potenciais de polimerização de 1,60 e 1,90 V (vs Ag). As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em soluções iguais a das polimerizações, porém sem adição de monômero. O intervalo de varredura do potencial foi de 0 – 1,20 V com incremento de 10mV/s. A temperatura do sistema foi de 298 K.	116
Figura 71: Micrografias das amostras de poli(3-hexiltiofeno) preparadas com diferentes potenciais de polimerização. (a) 1,40 V, (b) 1,50 V, (c) 1,60 V, (d) 1,70 V, (e) 1,80 V e (f) 1,90 V. Escala 20 μm	118

Figura 72: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno) prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- , parcialmente reduzida a 0,80 V e preparadas em diferentes potenciais de polimerização. (b) Detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.	119
Figura 73: (a) magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno) prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- , parcialmente reduzida a 0,80 V e preparadas em diferentes potenciais de polimerização. (b) Detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.	120
Figura 74: Magnetização espontânea em função da temperatura para amostras de poli(3-hexiltiofeno), parcialmente reduzida a 0,80 V, dopada com ClO_4^- e preparadas em diferentes potenciais de polimerização. As amostras foram esfriadas até 5K sem campo magnético aplicado. Em 5K foi aplicado 50 kOe por 10 minutos e removido. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.	121
Figura 75: Valores da magnetização de saturação da contribuição ferromagnética (a), magnetização remanente (b) em 5 e 300 K, magnetização de saturação da contribuição paramagnética (c) em 5 K e campo coercivo em 5 e 300 K, em (e) o número de momentos magnéticos que contribuem para a contribuição paramagnética e em (f) o número de momentos magnéticos que contribuem para a contribuição ferromagnética. Valores obtidos em função potencial de crescimento da amostras.	123
Figura 76: Esquema das diferentes contribuições magnéticas presentes nas amostras de poli(3-hexiltiofeno).	128
Figura 77: Dependência com a temperatura do inverso da suscetibilidade $(1/\chi)$ de um material diamagnético.	132
Figura 78: Dependência com a temperatura do inverso da suscetibilidade $(1/\chi)$ de um material paramagnético (lei de Curie) e de um material ferromagnético acima da temperatura de ordem magnética (lei de Curie-Weiss).	134
Figura 79: Gráfico da função de Brillouin $B_J(x)$ em função de $x = g\mu_B JB/kT$, para $J = 1/2, 3/2, 5/2$ e $J = \infty$	137
Figura 80: Dependência com a temperatura da magnetização M de um material ferromagnético e dependência do inverso da suscetibilidade $(1/\chi)$	138
Figura 81: Curva de magnetização, ou laço de histerese para um ferromagneto. M_s representa a magnetização de saturação, M_r a magnetização remanente e H_c o campo coercivo.	139
Figura 82: Representação da dependência com a temperatura do inverso da suscetibilidade $(1/\chi)$ de um material antiferromagnético.	143
Figura 83: Constante de troca como uma função da distância interatômica r para metais de transição, onde r_d é a distância média de elétrons 3d do núcleo. Ferro, cobalto e níquel possuem coeficientes positivos e são ferromagnéticos. O Manganês, ao contrário, é antiferromagnético.	148

Figura 84: Representação esquemática de uma troca indireta em um óxido.....	149
Figura 85: Dependência com a distância da integral de troca na interação indireta em metais, de acordo com o modelo RKKY.....	150

Lista de tabelas

Tabela 1: Algumas aplicações e propostas para polímeros condutores.....	23
Tabela 2: Valores de ferro, cobalto e níquel presente nas amostras de poli(3-metiltofeno)	52
Tabela 3: Valores de $M_{Sat.Fer.}$, obtido da curva de 300 K; $M_{Sat.Par.}$ e α , obtidos através do ajuste em 5 K dado pela equação 3.5.....	73
Tabela 4: Valores da magnetização remanente (M_{rem}) e do campo coercivo (H_{coer}) para a amostra medida em 5 e 300 K.....	79
Tabela 5: Valores de $M_{Sat.Fer.}$, obtido da curva de 300 K, $M_{Sat.Par.}$ e α , obtidos através do ajuste em 5 K. 79	
Tabela 6: Valores da $M_{rem.}$, $H_{coer.}$ e o número de spins que contribuem para a o comportamento ferromagnético, $M_{Sat.Fer.}$, obtida da curva de 300 K. O número de (spin/g) foi obtido dividindo a magnetização de saturação pelo magneton de Bohr.....	85
Tabela 7: Valores da $M_{rem.}$, $H_{coer.}$, número de spins que contribui para o comportamento paramagnético e ferromagnético, $M_{Sat.Fer.}$, obtida da curva de 300 K e $M_{Sat.Par.}$ obtidos da curva de 5 K através do ajuste dado pela equação 3.5. O número de (spin/g) que contribuem para o comportamento paramagnético e ferromagnético foram obtidos dividindo a magnetização de saturação pelo magneton de Bohr.....	87
Tabela 8: Dados obtidos com as amostras em diferentes potenciais de oxidação. Os valores da $M_{rem.}$ e $H_{coer.}$ foram obtidos da curva de 5 e 300 K, a $M_{Sat.Fer.}$ foi obtida da curva de 300 K e a $M_{Sat.Par.}$ da curva de 5 K através do ajuste dado pela equação 3.5. O número de (spin/g) que contribuem para comportamento paramagnético e ferromagnético foram obtidos dividindo a magnetização de saturação pelo magneton de Bohr.....	93
Tabela 9: Dados das amostras prensadas em diferentes pressões. Os valores da $M_{rem.}$ e H_{coer} , foram obtidos das curvas de 5 e 300 K. $M_{Sat.Fer.}$, obtido da curva de 300 K e $M_{Sat.Par.}$ da curva de 5 K através do ajuste dado pela equação 3.5. O número de (spin/g) que contribuem para o comportamento paramagnético e ferromagnético foram obtidos dividindo a magnetização de saturação pelo magneton de Bohr.....	100
Tabela 10: Resultados obtidos das voltametrias cíclicas para as amostras preparadas na ausência e com adição de 400 ppm de água na solução eletrolítica. (E_{pa}) tensão pico anódico, (E_{pc}) tensão pico catódico, (i_a) corrente anódica e (i_c) corrente catódica.....	106
Tabela 11: Dados das amostras preparadas com diferentes concentrações de água em solução, 0-400 ppm. Os valores da $M_{rem.}$ e $H_{coer.}$ foram obtidos das curvas de 5 e 300 K e $M_{Sat.Par.}$ da curva de 5 K através do ajuste dado pela equação 3.5. A $M_{Sat.Fer.}$ foi obtida da curva de 300 K. O número de (spin/g) que contribuem para o comportamento paramagnético e ferromagnético foram obtidos dividindo a magnetização de saturação pelo magneton de Bohr.....	112
Tabela 12: Resultados obtidos das voltametrias cíclicas para as amostras preparadas com potenciais de polimerização de 1,6 e 1,9 V (vs Ag). (E_{pa}) tensão pico anódico, (E_{pc}) tensão pico catódico, (i_a) corrente anódica e (i_c) corrente catódica	117

Tabela 13: *Dados das amostras preparadas em diferentes potenciais de polimerização (1,40 a 1,90 V). Os valores da $M_{rem.}$ e $H_{coer.}$ foram obtidos da curva de 5 e 300 K, a $M_{Sat.Fer.}$ foi obtida da curva de 300K e a $M_{Sat.Par.}$ da curva de 5 K através do ajuste dado pela equação 3.5. O número de (spin/g) que contribuem para o comportamento paramagnético e ferromagnético foram obtidos dividindo a magnetização de saturação pelo magneton de Bohr 122*

DE PAULA, Fernando R. **Ordenamento ferromagnético em poli(3-hexiltiofeno) à temperatura ambiente.** 2009. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP.

RESUMO

Nesta tese, pela primeira vez, é apresentado um estudo sistemático das propriedades magnéticas de um dos derivados alquílicos do tiofeno: o poli(3-hexiltiofeno) preparado em acetonitrila. Este polímero foi investigado em função de diferentes condições de preparação, tais como variações na concentração de água na solução eletrolítica, pressões isostática aplicadas nas preparações das pastilhas, potenciais de crescimento e de redução. O objetivo foi compreender as fases magnéticas do poli(3-hexiltiofeno), bem como desenvolver procedimentos de preparo do polímero que permitam modificar as propriedades magnéticas. Medidas de magnetização em função da temperatura e campo magnético aplicado, realizadas em magnetômetro SQUID, mostraram que o poli(3-hexiltiofeno) além de apresentar comportamentos diamagnético e paramagnético, exhibe também uma fase ferromagnética, verificada em temperatura ambiente. Os nossos resultados mostraram que a fase ferromagnética surge a partir de uma interação direta entre os pólarons na intercadeia.

Experimentos realizados com amostras estocadas ao ar e expostas à altas temperaturas, na ordem de 400 K, mostraram que principalmente a fase ferromagnética é fortemente afetada. Esses resultados descartam a possibilidade de contaminantes por partículas magnéticas.

DE PAULA, Fernando R. **Ferromagnetic order in poly(3-hexylthiophene) at room temperature.** 2009. Tese (Doutorado em Ciências) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP.

ABSTRACT

In this work we present, for the first time, a systematic study of magnetic properties of an alkyl derivative of thiophene: the poly(3-hexylthiophene) prepared in acetonitrile. This polymer was investigated in different preparation conditions, i.e., water concentration of the electrolyte solution, applied pressure in the pellets, growth and reduced potentials. The goal was the comprehension of magnetic phases in poly(3-hexylthiophene) and the development of a protocol for sample preparation. This procedure aims the control the magnetic properties. Magnetic measurements as a function of temperature and applied magnetic field performed in SQUID magnetometer show that the poly(3-hexylthiophene) exhibits a ferromagnetic phase at room temperature. Our results show that the ferromagnetic phase appears due to the exchange interaction between polaron in interchains.

Experiments performed with samples stored in air and exposed at high temperature (400 K), show that the nice ferromagnetic behavior is reduced. These results discard the possibility of contamination by magnetic particles.

Sumário

Introdução.....	19
CAPÍTULO I.....	21
1 Polímeros condutores	21
1.1 Um pouco de história.....	21
1.2 Propriedades eletrônicas de polímeros condutores.....	24
1.3 Condutividade elétrica em polímeros condutores	32
1.4 Síntese do politiofeno	34
1.5 Efeitos das condições de eletrossíntese	38
1.6 Influências da estrutura polimérica nas propriedades físicas de polímeros condutores.....	41
1.7 Efeitos da pressão sobre as propriedades físicas de polímeros condutores.....	44
1.8 Magnetismos em polímeros condutores	45
CAPÍTULO II.....	58
2 Parte experimental	58
2.1 Solução e reagente	58
2.2 Célula eletroquímica e eletrodos	58
2.3. Procedimento experimental	59
2.3.1 Potencial de circuito aberto	59
2.3.2. Preparação do filme polimérico.....	60
2.3.3 Voltametria cíclica.....	61
2.3.4 Caracterização morfológica dos filmes	62
2.3.5 Medidas magnéticas	62
2.3.5.1 Magnetometria.....	62
2.3.5.2 Caracterização magnética das amostras	64
2.4 Equipamentos utilizados.....	66
CAPÍTULO III	68
3 Resultados.....	68
3.1 Magnetismo em Poli(3-hexiltiofeno).....	68

3.2 Análise da perda de momentos magnéticos pela degradação do poli(3-hexiltiofeno).....	83
3.3 Comportamento magnético do poli(3-hexiltiofeno) em função do potencial de redução.....	89
3.4 O efeito da pressão sobre as propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno) ..	96
3.5 Influência da presença de água na solução de síntese no comportamento eletroquímico, morfológico e magnético do poli(3-hexiltiofeno)	104
3.6 Influência do potencial de polimerização no comportamento eletroquímico, morfológico e magnético do poli(3-hexiltiofeno)	115
4 Conclusão	125
5 Sugestões para trabalhos futuros	130
Apêndice A.....	131
A. Magnetismo	131
A.1 Momento Magnético Atômico.....	131
A.2 Tipos de magnetismo	132
A.2.1 Diamagnetismo	132
A.2.2 Paramagnetismo.....	133
A.2.2.1 Paramagnetismo: Tratamento clássico	134
A.2.2.2 Paramagnetismo: Tratamento quântico	136
A.2.3 Ferromagnetismo	138
A.2.3.1 Ferromagnetismo: Tratamento clássico.....	139
A.2.3.2 Ferromagnetismo: Tratamento quântico.....	140
A.2.4 Antiferromagnetismo	142
A.2.4.1 Antiferromagnetismo: Tratamento clássico.....	143
A.2.5 Interação de troca.....	144
A.2.6 Interação dipolar	148
A.2.7 Interação de troca indireta – Super troca	148
A.2.8 Interação de troca indireta em metais - RKKY	149
Referências	151

Introdução

Nas últimas três décadas cientistas e a indústria vêm dando destaque aos polímeros condutores, cujo aparecimento no cenário científico e tecnológico pode ser considerado como uma das maiores revoluções na ciência dos materiais do século XX. Estes novos materiais são compostos orgânicos conjugados formados basicamente por átomos de carbono e hidrogênio, combinados com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre. Os polímeros condutores podem passar do estado isolante para um estado condutor por meio de processos reversíveis de redução e oxidação do sistema conjugado- π . Caracterizam-se ainda por possuírem propriedades elétricas, óticas e magnéticas, típicas de comportamento metálico, mas com propriedades mecânicas e processabilidade em solução comumente associada a polímeros convencionais.

Avanços significativos no desenvolvimento, bem como nos processos de síntese e preparação visando ao aprimoramento de propriedades para a aplicação prática destes materiais orgânicos, foram obtidos ao longo de três décadas. Em especial, a síntese de polímeros fusíveis e solúveis em solventes usuais [1-4] permitiu o processamento de filmes finos e fibras poliméricas, assim como blendas/compósitos de polímeros condutores com polímeros convencionais, que exibem melhores propriedades mecânicas e estabilidade.

Essas características particulares dos polímeros condutores permitiram o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos, tais como os diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs) [5-7], transistores [8], células fotovoltaicas [9-11], sensores e biosensores [11-15], eletrodos para baterias [15], isolamento eletromagnético [16], material para proteção a corrosão [17]. Estes novos dispositivos se baseiam nas propriedades elétricas e óticas dos polímeros. No entanto, na década de 90 foram desenvolvidos os primeiros materiais orgânicos com propriedades magnéticas intrínsecas [18-25]. Esta propriedade criou novas possibilidades, principalmente na aplicação em uma tecnologia emergente conhecida como spintrônica [26, 27], na qual a principal característica é o controle das componentes de carga e spin eletrônico. Contudo, para a utilização das propriedades magnéticas de polímeros condutores não apenas em spintrônica, mas em qualquer outra tecnologia, existe a necessidade do

desenvolvimento de materiais orgânicos cujas propriedades magnéticas permaneçam estáveis na temperatura ambiente.

Neste contexto, esta tese tem como objetivo estudar as propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno) assim como o desenvolvimento de procedimentos no preparo do polímero que possibilitem o controle e estabilidade das propriedades magnéticas em altas temperaturas. Para atingir estes objetivos as amostras foram estudadas em função de diferentes variáveis de preparação: potencial de síntese, estado de oxidação do polímero, concentração de água na solução eletrolítica e pressão utilizada no preparo das amostras. No capítulo um apresentamos uma breve introdução sobre polímeros condutores abordando alguns aspectos históricos, a síntese destes materiais, a influência das variáveis de preparação nas suas propriedades físicas e químicas. No capítulo dois, é apresentada uma descrição dos procedimentos experimentais e técnicas utilizadas para a obtenção dos resultados desta tese. No capítulo três são apresentados os resultados de morfologia e propriedades magnéticas em função das diferentes condições de preparo do polímero. No quarto capítulo, apresentaremos as conclusões desta tese e no quinto capítulo, sugestões para trabalhos futuros.

CAPÍTULO I

1 Polímeros condutores

1.1 Um pouco de história

O termo polímero representa um grande número de substâncias, algumas de ocorrência natural e outras sintéticas. O início de sua utilização pelo homem se confunde com a história. O desenvolvimento de polímeros sintéticos teve início no começo do século XX sob base ainda empírica. A facilidade e o baixo custo de processamento fizeram com que estes materiais se tornassem muito presentes em nossa vida cotidiana. Na indústria elétrica, por exemplo, os materiais poliméricos foram utilizados inicialmente com o intuito de substituir os isolantes feitos originalmente à base de papel e cerâmicas.

Apesar da grande variedade de compostos orgânicos sintetizados e utilizados nas indústrias químicas há mais de um século, polímeros que apresentassem alta condutividade elétrica eram desconhecidos até o início da década de 1960, quando Fred Wudl sintetizou pela primeira vez sais de tetratiofulvaleno (TTF), um composto orgânico doador de elétrons. Quatro anos após esta descoberta foi publicado o trabalho que pode ser considerado o pioneiro na área de polímeros condutores, no qual William Little [28] propôs que certos compostos orgânicos, até então não sintetizados, cujos elétrons- π obedecessem a uma determinada distribuição espacial, poderiam ser supercondutores e apresentar alta temperatura crítica de transição. Segundo essa ideia, pares de Cooper poderiam ocorrer em uma cadeia orgânica mediados por processos de transferência de carga entre radicais orgânicos polarizáveis conectados à cadeia polimérica.

Outro passo importante no desenvolvimento de polímeros condutores ocorreu alguns anos após o trabalho de Little, mais especificamente em 1973 com a descoberta do caráter metálico do polinitreto de enxofre $(SN)_x$ [29]. Este comportamento é uma propriedade intrínseca do polinitreto de enxofre devido à presença de um elétron

desemparelhado para cada unidade *S-N*, que dá origem a uma banda de valência semipreenchida. Embora o polinitreto de enxofre seja um polímero inorgânico suas propriedades elétricas provaram a existência de polímeros condutores e impulsionaram as pesquisas na criação de novos materiais orgânicos condutores.

Outro fato importante na história de polímeros condutores ocorreu em 1974, quando Shirakawa e Ikeda [30] demonstraram a possibilidade de sintetizar filmes de poliacetileno através de polimerização do acetileno na presença de um catalisador tipo Ziegler-Natta. Esses catalisadores são compostos de metais de transição que têm a propriedade de acelerar certos tipos de reação de polimerização ao orientarem apropriadamente as moléculas que se agregam à cadeia polimérica. O poliacetileno obtido por Shirakawa e Ikeda tinha baixa condutividade ($10^{-8} Scm^{-1}$) e se degradava rapidamente pela combinação com o oxigênio do ar. Em 1977, contudo, ocorreu a descoberta que iria revolucionar a ciência dos polímeros condutores, MacDiarmid *et al.*[31] verificaram que o tratamento do poliacetileno com ácido ou base de Lewis aumentava sua condutividade 10 ordens de grandeza.

Foi atribuída a esta descoberta, que levou a uma evolução na área de matérias, o prêmio Nobel de Química aos seus descobridores: Dr. Alan G. MacDiarmid; Dr. Hideki Shirakawa e Dr. Alan J. Heeger em 2000.

Dentre os polímeros mais estudados destacam-se os poli-heterociclo de cinco membros, como o poliacetileno, o polipirrol, o politiofeno, polifurano e poliaromáticos como polianilina e poli(p-fenileno). As estruturas destes polímeros estão representadas na figura 1.

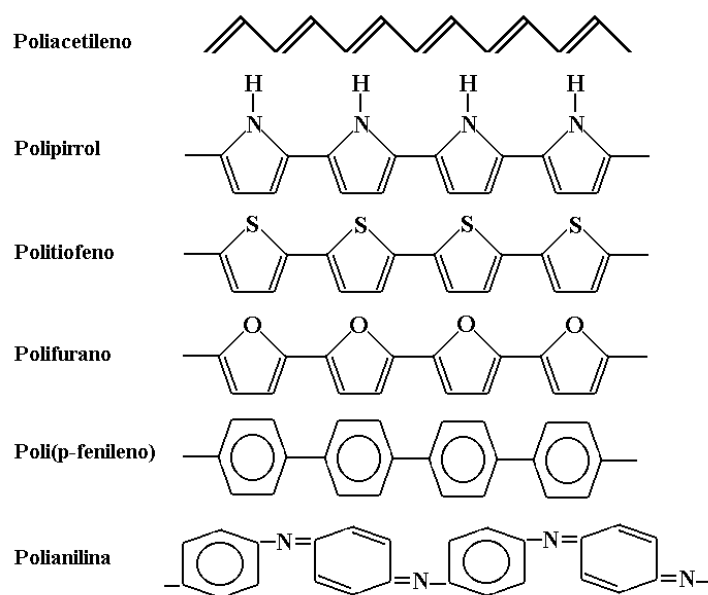


Figura 1: Parte da estrutura de alguns polímeros condutores intrínsecos [32].

Algumas das principais aplicações conhecidas e outras propostas para os polímeros condutores são listadas na tabela 1.

Tabela 1: Algumas aplicações e propostas para polímeros condutores.

Aplicações	Fenômeno	Uso
Eletrodos	Transferência de carga	Baterias recarregáveis, sensores, capacitores, etc.
Dispositivos Eletrocromicos	Varição da cor com aplicação de potência	Janelas inteligentes
Músculos Artificiais	Movimento mecânico de um filme pela aplicação de potencial	Transdutor mecânico para robótica
LEDs	Emissão de luz	Monitores e mostradores
Protetor Antiestático	Eliminação de carga estática	Microeletrônica
Anticorrosivos	Proteção contra corrosão	Tintas
Células solares	Transformação de energia luminosa em energia elétrica	Fonte alternativa de energia
Blindagem eletromagnética	Absorção de radiação	Marinha, aeronáutica e telecomunicação

Os polímeros condutores apresentam grandes vantagens, tais como, baixo custo de produção, disponibilidade de matéria prima e a possibilidade de reciclagem, pontos importantes no campo industrial. Além disso, há o interesse de combinar em um mesmo material as propriedades elétricas de um semicondutor ou metal com as vantagens de um polímero. Desta forma, estes materiais orgânicos apresentam inúmeras propriedades que permitem o desenvolvimento de novos dispositivos eletrônicos.

1.2 Propriedades eletrônicas de polímeros condutores

Em sistemas periódicos a interação da célula unitária com todos seus vizinhos tem como consequência a formação de bandas eletrônicas: a banda de valência (BV) e a banda de condução (BC). Estas são separadas por uma faixa de energia proibida chamado “*gap*”, cuja largura determina as propriedades elétricas intrínsecas do polímero. Nestes materiais os orbitais de valência dos átomos de carbono exibem uma configuração do tipo sp^2 , dos quais somente dois dos três orbitais p interagem com o orbital $2s$ para formar orbitais híbridos, p_x e p_y e o orbital restante; p_z encontra-se num plano perpendicular aos orbitais sp^2 . A ortogonalidade entre os orbitais sp^2 e p_z , leva à separação dos estados eletrônicos moleculares entre os níveis σ e π , que são construídos unicamente a partir de orbitais de mesma simetria. Dois átomos de carbono formam uma ligação σ entre si, devido à sobreposição entre dois orbitais atômicos híbridos sp . No entanto, os orbitais p_z interagem entre si, formando dois orbitais moleculares denominados orbitais π conforme mostrado na figura 2. Ao contrário das ligações σ mais fortes e responsáveis pelas ligações químicas, as ligações π em sistemas conjugados são espacialmente deslocalizadas e se estendem sobre todo o esqueleto molecular e sua extensão efetiva define o conceito de comprimento de conjugação.

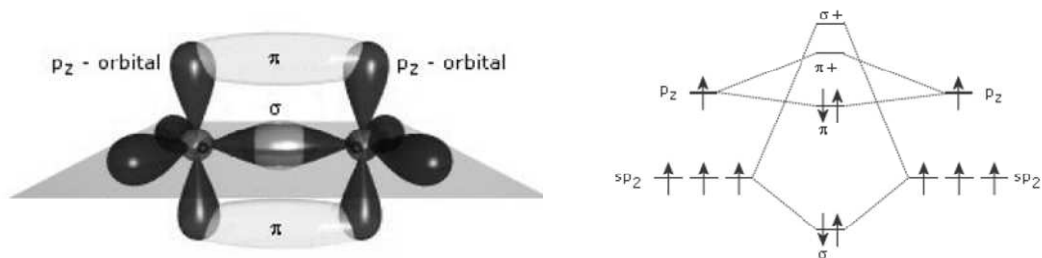


Figura 2: Representação dos orbitais moleculares π e σ formados entre dois átomos de carbono sp^2 e distribuição de energia.

Dentre os polímeros conjugados, o poliacetileno é o material que apresenta a estrutura química mais simples e, por esse motivo, tem sido usado como um protótipo para o estudo das propriedades eletrônicas desses materiais. Este material apresenta duas formas isoméricas, figura 3: a forma cis e a forma trans. Esta última é mais estável sob o ponto de vista termodinâmico. Por meio de medidas de ressonância paramagnética eletrônica em materiais no estado dopado observou-se a existência de elétrons desemparelhados, permitindo maior mobilidade no caso do isômero trans.

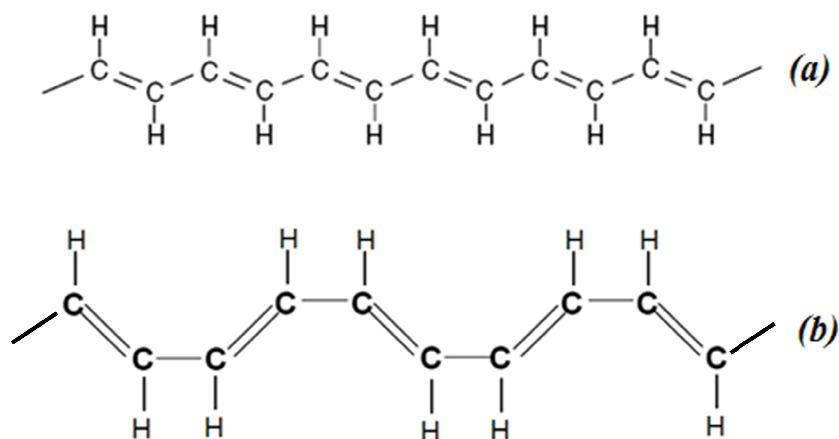


Figura 3: Estrutura química do poliacetileno não-dopado: (a) trans-poliacetileno e (b) cis-poliacetileno.

O poliacetileno consiste de cadeias acopladas fracamente nas unidades (CH), formando uma pseudo rede unidimensional e, portanto, sujeito a lei de Peierls [33]: “qualquer condutor unidimensional é instável, sujeito à transformações estruturais que o transforma em um semiconductor”. No caso do poliacetileno, isto implicaria em uma

estrutura mais estável. Os efeitos da lei Peierls podem ser observados na figura 4a que mostra a configuração dos átomos de carbono e a estrutura de bandas do poliacetileno segundo a instabilidade de Peierls. Os níveis entre $-\pi/2a$ e $\pi/2a$ estão ocupados e

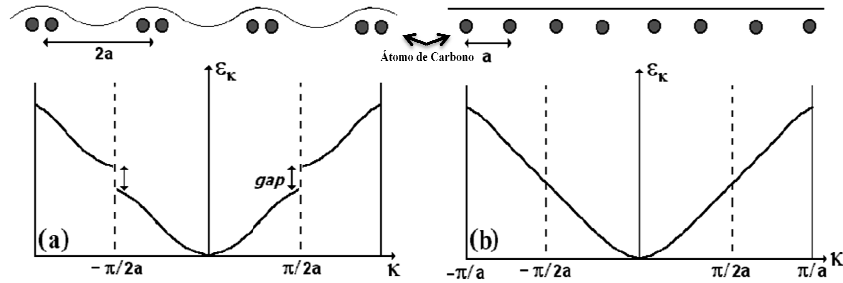


Figura 4: Estrutura de banda do trans-poliacetileno, onde “a” é a constante de rede e E_k é a energia. (a) com a instabilidade de Peierls e (b) sem a instabilidade de Peierls [33].

fora deste intervalo, todos vazios. A figura 4b mostra a possível estrutura de banda do trans-poliacetileno na ausência da instabilidade de Peierls. Neste caso, o polímero apresentaria um arranjo de rede quase unidimensional caracterizando-o como metal, pois a banda entre $-\pi/a$ e π/a estaria semipreenchida.

Polímeros condutores são facilmente oxidados e/ou reduzidos. Esta facilidade acontece porque as ligações π possuem pequeno potencial de ionização e/ou maior afinidade de elétrons. Esta peculiar característica faz com que os elétrons de caráter π possam ser facilmente removidos ou adicionados para formar íons poliméricos sem que ocorram rompimentos nas ligações σ que são responsáveis pela união dos monômeros na formação da cadeia polimérica.

1.2.1 A natureza do portador de carga em polímeros condutores dopados

No desenvolvimento dos fundamentos teóricos envolvidos na compreensão da condutividade de polímeros condutores inicialmente se acreditava que o aumento na condutividade destes materiais pela dopagem era o resultado da formação de bandas eletrônicas não preenchidas. Foi presumido simplesmente que quando dopado com dopantes do tipo-p ou tipo-n os elétrons eram, respectivamente, removidos da BV ou adicionados na BC, em analogia ao mecanismo gerador de portadores de carga em semicondutores inorgânicos dopados. No entanto, esta proposta foi contestada após a

descoberta de que polímeros condutores, tais como o poliacetileno [34], poliparafenileno [35] e polipirrol [36], pois apresentavam condutividade que não estavam associadas a elétrons desemparelhados, mas sim a portadores de carga sem spin. Após esta descoberta um novo modelo teórico foi proposto para descrever os mecanismos envolvidos na condutividade de polímeros condutores. Este modelo tem como base o fato de que em moléculas orgânicas, geralmente a geometria de equilíbrio no estado ionizado, é diferente do estado fundamental. Por exemplo, a geometria do bifenil neutro é do tipo bezenóide [37], mas torna-se do tipo quinóide no estado ionizado.

O processo que descreve a ionização da molécula orgânica é esquematicamente apresentado na figura 5. Pode ser observado que esse processo envolve uma energia de E_{IP-V} (energia de ionização) levando a uma distorção na estrutura da molécula no estado

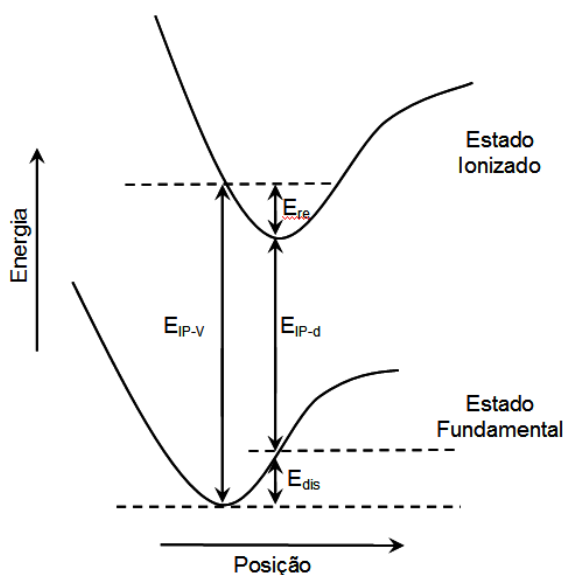


Figura 5: Ilustração das energias envolvidas no processo de ionização molecular, E_{IP-V} é a energia de ionização vertical, E_{re} é a energia de relaxação ganha no estado ionizado, E_{dis} é a energia de distorção elástica e E_{IP-d} é a energia de ionização da molécula distorcida [38].

fundamental de tal forma que a mesma adota a geometria de equilíbrio do estado ionizado. Este processo ocorre com a absorção de uma energia E_{dis} (energia de distorção elástica) e leva a um deslocamento para cima $\Delta\epsilon$ do orbital molecular ocupado de mais alta energia (HOMO – highest occupied molecular orbital) e um deslocamento para baixo do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO– lowest unoccupied molecular orbital), como mostrado na figura 6b. Desta forma, o processo de

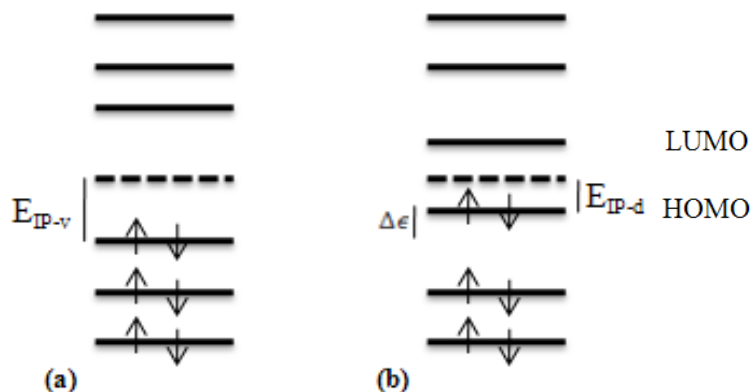


Figura 6: Ilustração esquemática dos níveis de energia para uma molécula orgânica, como exemplo, bifenil, em seu estado eletrônico fundamental. (a) geometria de equilíbrio do estado fundamental e (b) geometria de equilíbrio do primeiro estado ionizado [38].

ionização da molécula distorcida necessita de uma energia E_{IP-d} (a energia de ionização da molécula distorcida) e a relaxação da geometria do estado ionizado é energeticamente favorável quando a quantidade de energia $E_{IP-v} - E_{IP-d}$ (que corresponde a $\Delta\epsilon$, como pode ser deduzido da figura 5,6) for maior que a energia necessária para a realização da distorção, E_{dis} .

Em um polímero, assim como em outro sólido qualquer, um processo de ionização E_{IP-v} resulta na criação de um buraco no topo da banda de valência. Neste caso, três importantes observações devem ser feitas: i) Pela própria definição do processo, nenhum relaxamento de geometria (distorção da rede) acontece sobre a cadeia. ii) A carga positiva sobre a cadeia está deslocalizada ao longo de toda a cadeia polimérica. iii) A presença de um “buraco” (nível não preenchido) em cima da BV leva ao aparecimento de um caráter metálico.

Entretanto, em uma cadeia polimérica é mais favorável energeticamente a carga estar localizada e que, ao redor desta, exista uma distorção local (relaxação) da rede. Este processo leva à presença de um estado eletrônico localizado no gap devido ao deslocamento para cima de $\Delta\epsilon$ do HOMO e um deslocamento de $\Delta\epsilon$ para baixo do LUMO (conforme foi visto na figura 6b). Considerando o processo de oxidação, ocorre a redução da energia de ionização por uma quantidade $\Delta\epsilon$. Se $\Delta\epsilon$ é maior que a energia E_{dis} necessária para distorcer a rede localmente entorno da carga, este processo de localização da carga é favorável em relação ao processo de banda. O resultado deste

processo é a formação do pólaron [39]. O pólaron é definido como um íon radical com carga $\pm(e)$ e spin $\frac{1}{2}$ associado a uma distorção da rede e à presença de estados eletrônicos localizados no “gap”, conforme pode ser visto nas figuras 7b e 8b.

A remoção de um segundo elétron ocorre favoravelmente na cadeia que contenha um pólaron e leva a formação de um bipólaron (figura 7c e 8c). Este dicátion é definido como um par de cargas associado a uma forte distorção da rede, possui carga $\pm(2e)$ e spin igual a 0 ou 1.

Cálculos teóricos mostram que o bipólaron é termodinamicamente mais estável que dois pólarons separados, devido à repulsão coulombiana de duas cargas confinadas em um mesmo sítio [38, 40].

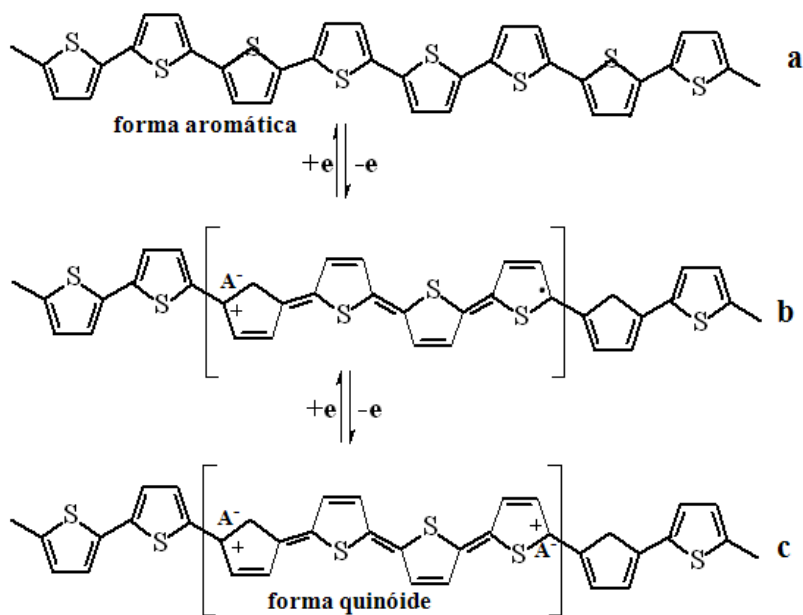


Figura 7: Estruturas para o politiofeno. (a) polímero neutro, forma aromática; (b) pólaron e (c) bipólaron, formas quinóides.

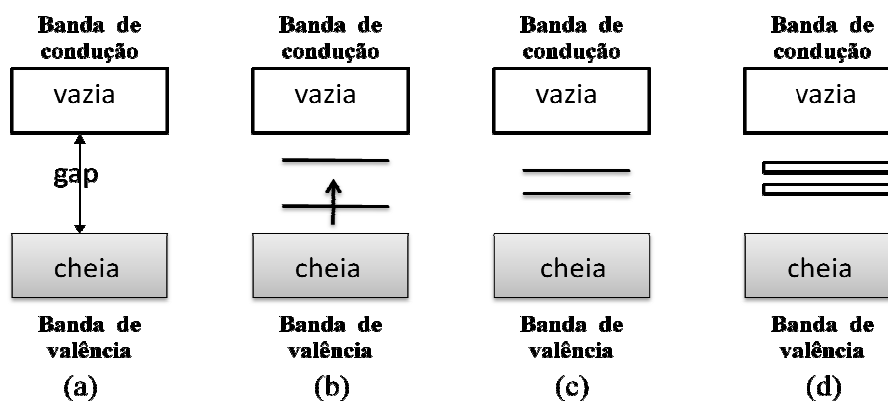


Figura 8: Estrutura de banda do politiofeno em função do grau da dopagem. (a) não dopado, (b) baixa dopagem, formação de pólarons, (c) grau moderado de dopagem, formação de bipólarons e (d) alta dopagem, formação da banda bipolarônica.

No processo de dopagem do polímero é observado inicialmente um aumento da suscetibilidade paramagnética pela formação de pólarons na rede polimérica e para altas dopagens estes se recombinam, via emparelhamento de spin, dando origem a dicátion diamagnéticos, bipólarons, fazendo com que a suscetibilidade decresça. A criação destes portadores de carga altera significativamente os níveis eletrônicos dos polímeros condutores, uma vez que os níveis discretos gerados na região proibida “gap” pelos bipólarons acabam assumindo a forma de bandas à medida que ocorre um aumento da concentração destes (figura 8). A coexistência de vários portadores em uma cadeia se torna possível graças a dois fatores energéticos: a repulsão eletrostática das cargas dos bipólarons e a desvantagem em termos energéticos da conformação quinóide que as unidades monoméricas adquirem. Uma vez que estes dois fatores são concorrentes, observa-se a deslocalização de cargas em algumas unidades monoméricas. No polipirrol, por exemplo, um bipólaron ocupa quatro unidades monoméricas [41] e aproximadamente seis para o politiofeno [42].

Podemos observar na figura 8 que, no processo de formação do pólaron, a banda de valência permanece cheia e a banda de condução vazia e não há o aparecimento do caráter metálico, uma vez que o nível parcialmente ocupado está localizado na banda proibida (gap). Portanto, assim como em semicondutores inorgânicos, os polímeros condutores devem ser dopados para apresentar condutividade. Entretanto, de forma diferente dos semicondutores, os portadores de carga não são elétrons ou buracos no interior da banda e sim defeitos carregados, os pólarons e bipólarons, localizados ao longo da cadeia polimérica.

Para cis-poliacetileno, assim como para os outros polímeros conjugados, o estado fundamental é não degenerado e a condutividade nestes polímeros é explicada pelo modelo baseado em pólarons e bipólaron. Para o trans-poliacetileno, cujo estado fundamental é degenerado, os defeitos na cadeia polimérica, originados durante a polimerização, levam à criação de níveis eletrônicos desocupados no meio do gap [38, 40] (figura 9). Estes defeitos conformacionais - essencialmente um radical, em termos químicos - são móveis ao longo da cadeia polimérica, possuem spin $\frac{1}{2}$ e são denominados sólitons. Um sóliton também pode ser visto como uma excitação do sistema que leva de um poço de potencial para outro de mesma energia, como a propagação de uma onda por um meio sem que ocorra deformação ou dispersão [43].

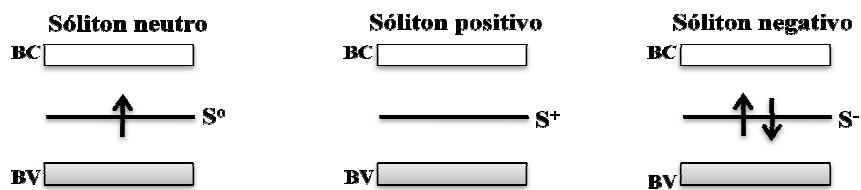


Figura 9: Representação dos níveis de energia dos sólitons para o trans-poliacetileno. (BV) banda de valência e (BC) banda de condução.

No processo de dopagem tipo-p do poliacetileno, a retirada do elétron envolve uma oxidação química ou eletroquímica da cadeia. Para manter a neutralidade do sistema ocorre a inserção de ânions na cadeia polimérica. A carga positiva que surge na cadeia possui mobilidade e o poliacetileno oxidado é um condutor do tipo-p. O processo de dopagem é esquematicamente mostrado na figura 10.

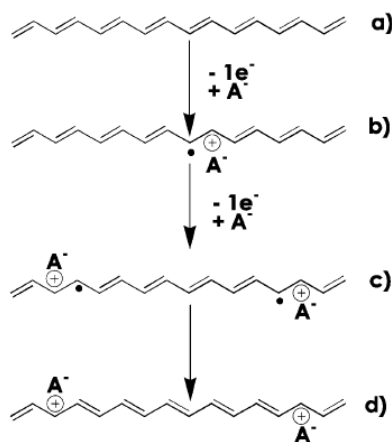


Figura 10: Dopagem do tipo-p para o poliacetileno. (a) cadeia neutra, (b) cátion radical, (c) dicátion e (d) sóliton positivo.

Na dopagem tipo-n o processo é análogo a do tipo-p, isto é, neste caso a cadeia neutra é reduzida quimicamente ou eletroquimicamente com a inserção de cátions que mantém a eletroneutralidade na matriz polimérica. O processo é mostrado na figura 11 e tem como resultado o surgimento de um sóliton negativo.

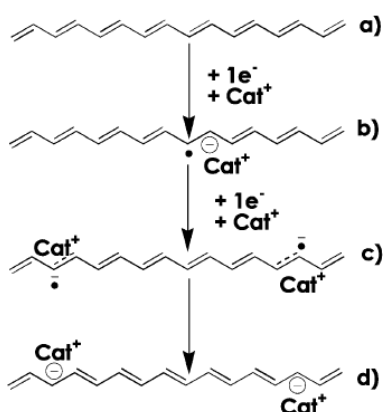


Figura 11: Dopagem do tipo-n para o poliacetileno. (a) cadeia neutra, (b) cátion radical, (c) dicátion e (d) sóliton negativo.

1.3 Condutividade elétrica em polímeros condutores

O transporte eletrônico em polímeros condutores foi intensivamente estudado nas últimas três décadas, principalmente porque estes materiais são complexos do ponto de vista estrutural, devido à distribuição de tamanho de cadeia, a efeitos de enovelamento e, possuem uma ampla gama de estados de oxidação intermediários. Neste sentido, os estudos iniciais se concentraram em materiais completamente oxidados ou completamente reduzidos.

Usualmente estes materiais orgânicos são isolantes, com condutividade da ordem de $10^{-6} - 10^{-12} Scm^{-1}$. Quando dopados eles podem assumir o caráter semicondutor ou até mesmo metálico, conforme ilustrado na figura 12. A concentração de portadores de carga em um polímero totalmente dopado, é da ordem de 10^{21} a $10^{23}/cm^3$, que é 4 a 5 ordens de magnitude maior que a de semicondutores inorgânicos. Por outro lado, a condutividade da maioria dos polímeros condutores é muito menor quando comparado a semicondutores inorgânicos, o que indica uma relativa baixa mobilidade dos portadores

nestes materiais. Esta baixa mobilidade dos portadores é resultado do baixo grau de cristalinidade e de defeitos estruturais na rede polimérica [44].

A mobilidade de portadores de carga em polímeros condutores depende de duas componentes: mobilidade intracadeia, que corresponde à transferência de carga ao longo da cadeia polimérica e a mobilidade intercadeia, que envolve o “*hopping*” e o tunelamento da carga de uma cadeia para outra vizinha. Quando um campo elétrico é

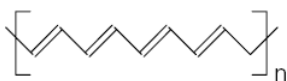
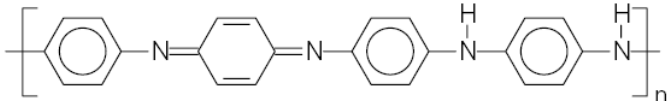
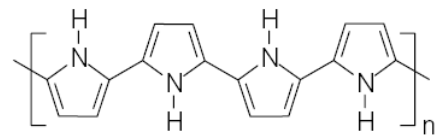
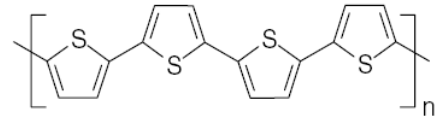
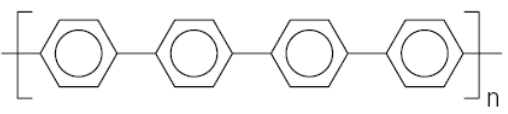
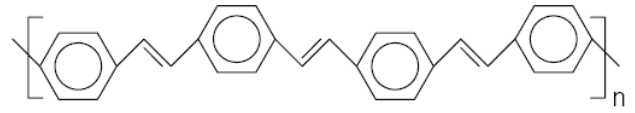
Polímero condutor	Condutividade / S cm ⁻¹
 Poliacetileno	10 ³ a 10 ⁶
 Polianilina	10 a 10 ³
 Polipirrol	600
 Politiofeno	200
 Poli(p-fenileno)	500
 Poli(p-fenileno vinileno)	1

Figura 12: Estruturas e máxima condutividade elétrica para alguns polímeros condutores.

aplicado, o portador de carga move-se ao longo da cadeia polimérica pelo orbital π , já que o transporte de carga intercadeia requer mais energia que a condução intracadeia.

O modelo teórico que é utilizado para descrever a condutividade nos polímeros condutores é através do processo *variable range hopping (VRH)* [45], o qual consiste basicamente no processo de condução entre estados localizados na superfície de *Fermi*,

via ativação térmica, processo esse que leva a uma dependência entre a condutividade e a temperatura da forma

$$\sigma_{dc} \propto \exp\left[-(T_0/T)^\gamma\right]. \quad 1.1$$

Na expressão, T_0 representa a temperatura característica que determina a ativação térmica de “hopping” entre os estados localizados e $\gamma = 1/(D + 1)$, onde D é a dimensionalidade do sistema [46].

A seguir descreveremos a síntese do tiofeno, assim como as diferentes variáveis que podem influenciar suas propriedades físicas.

1.4 Síntese do politiofeno

A partir da descoberta da alta condutividade do poliacetileno, em 1977, por MacDiarmid, Shirakawa e Heeger [31], os polímeros condutores passaram a ser vistos como materiais para uma nova geração de dispositivos óticos e eletrônicos. De uma grande variedade de polímeros condutores o tiofeno e seus derivados, figura 13, aparecem como um dos mais promissores no desenvolvimento desta nova tecnologia, visto que possui excelente estabilidade térmica e ambiental, solubilidade, processabilidade, e alta condutividade quando dopado. Desde a primeira síntese em 1982 [47, 48], foram feitas várias propostas de se utilizar os politiofenos em diversas aplicações, incluindo transistores, LEDs, condutores elétricos, sensores e células solares.

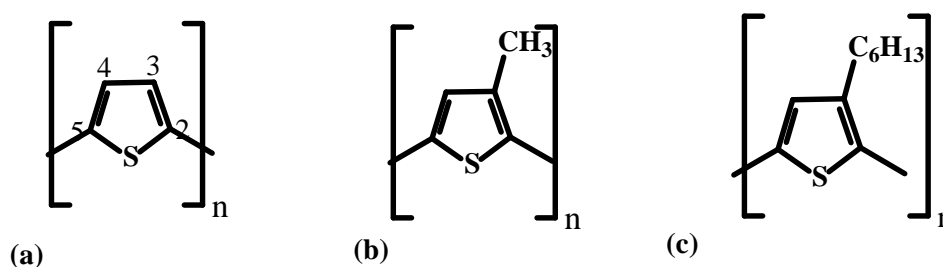


Figura 13: Estruturas do tiofeno (a), 3-metiltiofeno (b) e 3-hexiltiofeno (c).

Em relação à sua constituição, a unidade base construtora do politiofeno é a molécula monomérica C_4H_4S e seus derivados alquílicos nas posições 3 ou 4. A introdução de substituinte na posição no anel tiofênico nas posições 3 ou 4 minimiza a ocorrência de acoplamento 2-3' e favorece acoplamentos 2-2' durante a polimerização. Este último tipo de acoplamento permite que o polímero tenha o mais alto comprimento de conjugação (figura 14). O anel tiofênico possui um par de ligações duplas e um par eletrônico isolado no átomo de enxofre que levam a aromaticidade do anel.

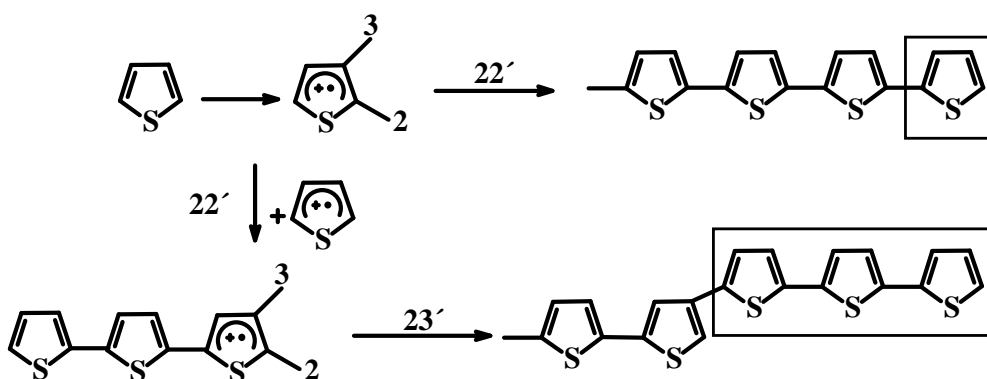


Figura 14: Acoplamento 2 – 2' e 2 – 3' na polimerização do tiofeno.

Para o monômero tiofeno, a eletropolimerização anódica [49] é o método de deposição mais amplamente utilizado. Além deste método, este monômero pode ser polimerizado quimicamente [1, 50, 51]. Para isso, um agente oxidante é introduzido no meio reacional, provocando a formação do cation radical.

A síntese eletroquímica do politiofeno, geralmente é realizada em meio ácido. Durante o processo de síntese, o filme é depositado sobre o ânodo, e após a sua formação final, ele não é processável, isto é, não pode ser fundido e diluído sem degradação da sua cadeia polimérica. Na polimerização eletroquímica obtêm-se pequenas quantidades de material. Por outro lado, é possível controlar a estrutura e morfologia pela variação das diferentes variáveis experimentais, tais como: eletrólitos-suporte, temperatura e do *pH* do meio reacional. Entretanto, quando a síntese eletroquímica anódica é comparada à síntese química, a anódica apresenta algumas vantagens, tais como a ausência de catalisadores, direta deposição do polímero condutor sobre a superfície de um material condutor, controle da espessura do filme e análise *in situ* do processo de crescimento do polímero, através de técnicas eletroquímicas e/ou

espectroscópicas. Diferente do polipirrol e da polianilina, que podem ser obtidos em meio aquoso, o politiofeno é geralmente sintetizado por oxidação eletroquímica do monômero em meio não aquoso como em carbonato de propileno ou acetonitrila. A insolubilidade do monômero em meio aquoso convencional e o fato de seu potencial redox ser mais alto que o potencial para decomposição da água são as duas principais razões pelas quais o tiofeno não eletropolimeriza em meio aquoso. A isto se soma a alta reatividade do cátion radical do tiofeno com água que limita o comprimento das cadeias formadas.

O mecanismo para a eletropolimerização eletroquímica, inicialmente sugerida por Génies *et al.* [52] e comprovado por Andrieux *et al.* [53], envolve o acoplamento entre cátions radicais. O mecanismo proposto para a síntese dos politiofenos é representado na figura 15. O primeiro passo consiste na oxidação eletroquímica (passo eletroquímico) do monômero com a formação de um cátion radical, seguido da reconstituição do sistema aromático (passo químico). Uma vez que a reação de transferência de elétrons é muito mais rápida que a difusão do monômero para a solução, segue-se que uma alta concentração de radicais é continuamente mantida próxima à superfície do eletrodo. O segundo passo envolve o acoplamento de dois cátions radicais formando um dicátion diidrodímero após a perda de dois prótons. Devido ao potencial aplicado, o dímero, que é mais facilmente oxidado que o

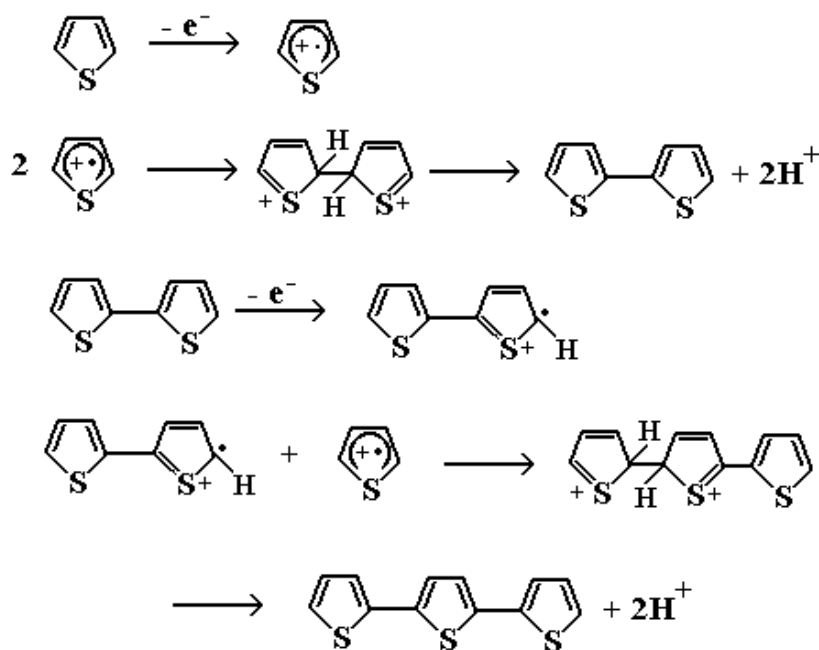


Figura 15: Síntese eletroquímica de politiofenos [52, 53].

monômero, forma um novo cátion radical que se acopla a outro cátion radical monomérico. A polimerização procede através de sucessivos passos químicos e eletroquímicos até que o oligômero torna-se insolúvel no meio eletrolítico e precipita-se sobre a superfície do eletrodo. Tourillon e Garner [47], por exemplo, utilizando acetonitrila e perclorato de tetrabutylamônio como suporte eletrolítico obtiveram filme sobre platina com condutividade de $10 \text{ a } 100 \text{ Scm}^{-1}$. O seu potencial de oxidação é 0,80 V maior que o do pirrol. Filmes feitos pela polimerização do tiofeno em nitrobenzeno na presença de tetrafluoroborato de tetrabutylamônio foram obtidos por Tanaka *et al.*[54]. Quanto à polimerização eletroquímica do tiofeno e tiofenos 3-substituídos, esta foi explorada por Waltman *et al.*[55]. Eles obtiveram polímeros de tiofeno, 3-metiltiofeno, 3-bromotiofeno, 3-cianometiltiofeno e 3,4-dibromotiofeno. Os potenciais de oxidação destes polímeros, obtidos através da voltametria cíclica, foram linearmente dependentes dos monômeros. A relação entre as condições de polimerização e as propriedades dos polímeros resultantes foi explorada por Sato *et al.*[4]. Eles obtiveram filmes de poli(3-metiltiofeno) e poli(3-etiltiofeno). A condutividade do poli(3-metiltiofeno) foi de 500 Scm^{-1} , quase três vezes maior que os valores obtidos com filmes de politiofenosiofeno. Dos resultados obtidos, os pesquisadores concluíram que substituintes em polímeros condutores decrescem sua condutividade. O resultado do politiofeno foi inesperado e, segundo os autores, sugere a possibilidade de preparar polímeros condutores que tenham funções adicionais específicas para substituintes. Outros pesquisadores [56] estudaram a morfologia e a condutividade do poli(3-metiltiofeno) em vários estágios da polimerização eletroquímica. Os pesquisadores observaram um aumento da desordem morfológica em função do progresso da polimerização eletroquímica, além de observarem decréscimo da condutividade do filme com o aumento da sua espessura.

Melhorias no método de polimerização eletroquímica do 3-alquiltiofeno foram obtidas por Hotta [57]. Ele realizou a polimerização em uma célula especial que permitia a síntese na ausência de oxigênio e umidade. Este método aumentou a condutividade do poli(3-alquiltiofeno) para 750 Scm^{-1} após dopado com NOPF_6 .

Como pode ser observado, variações na síntese eletroquímica levam a importantes mudanças nas propriedades dos polímeros. Neste contexto, a seguir discutiremos algumas variáveis experimentais que influenciam a síntese do polímero.

1.5 Efeitos das condições de eletrossíntese

A eletropolimerização de polímeros condutores envolve muitas variáveis experimentais, tais como: solvente, concentração de reagentes, temperatura, geometria da célula, natureza e forma dos eletrodos assim como das diferentes formas de aplicações do potencial.

Um das variáveis mais importantes no processo de eletropolimerização do politiofeno é a estabilidade do cátion radical gerado. Radicais com estabilidade intermediária favorecem as reações de acoplamento, dando origem a filmes com maior comprimento de conjugação e maior condutividade. No entanto, radicais com maior estabilidade difundem da superfície do eletrodo, formando produtos solúveis e radicais menos estáveis que reagem indiscriminadamente com o solvente e nucleófilos na região superficial do eletrodo [58].

A concentração de monômero é uma variável de síntese que também possui grande influência nas propriedades do polímero. Na maioria dos casos, altas concentrações de monômero, entre 0,5 e 1,0 molL⁻¹, originam filmes que contêm uma grande quantidade de oligômeros solúveis e baixa condutividade. Para baixas concentrações, da ordem de 0,1 molL⁻¹, obtêm-se filmes com cadeias com maior condutividade.

Em relação a variações da condutividade em função da concentração de monômero, alguns autores, por exemplo, Sato *et. al.* [59], observaram aumento da condutividade do polímero até a máxima concentração de monômero de 0,20 mol / dm³ e acima desta, redução da condutividade. Segundo os autores, isso acontece porque reações mais lentas estão ocorrendo em função da baixa concentração de monômero, permitindo que cadeias maiores e mais organizadas se formem. Outros autores, tais como, Mandic [60, 61] e Villareal [60, 61], estudaram os efeitos da concentração de monômero no mecanismo de nucleação do polímero[60, 61]. Estes estudos mostraram que o aumento da concentração leva a um aumento da nucleação progressiva e redução da nucleação instantânea.

O solvente do meio eletrolítico exerce um grande efeito sobre a estrutura e propriedades dos filmes de politiofeno. O solvente deve apresentar simultaneamente uma alta constante dielétrica para assegurar a condutividade iônica do meio eletrolítico e uma boa resistência eletroquímica contra a decomposição em altos potenciais

requeridos para oxidar o anel tiofênico. Na polimerização, as reações que acontecem por intermédio de cátions radicais, mostram que a reação será sensível à nucleofilicidade do meio próximo à superfície do eletrodo. Por essa razão, as eletrossínteses são realizadas em solventes apróticos que são pobres nucleofílicos. Entre esses, a acetonitrila é o solvente mais comum utilizado na eletrossíntese de poli(alquiltiofenos).

A natureza do ânion utilizado na polimerização tem grande influência na morfologia [62, 63] e nas propriedades eletroquímicas [64] do politiofeno e derivados. Os politiofenos geralmente são eletrogerados na presença de pequenos ânions tais como ClO_4^- , PF_6^- , PF_4^- e AsF_6^- associados com cátions de lítio ou tetraalquilamônio [47, 65-67]. A eletropolimerização do tiofeno na presença de eletrólitos, contendo ânions aromáticos tais como halo ou alquilbenzenossulfonatos, tem como resultado a formação de pequenas quantidades de polímeros, baixo nível de dopagem e de condutividade [68].

Shrebler *al et.* [69], estudaram o mecanismo de nucleação e de crescimento de politiofenos em função de diferentes ânions. Os autores utilizaram como ânions, ClO_4^- , BF_4^- e PF_6^- , em meio de diclorometano. Eles observaram que o processo de nucleação e precipitação do polímero no eletrodo era mais rápido em função de ânions menores, ClO_4^- e BF_4^- . Segundo os autores isto ocorre por causa da alta insolubilidade dos aglomerados oligomérico presentes na região de alta densidade oligomérica, onde o ânion participa formando o par iônico com o oligômero carregado, portanto os aglomerados insolúveis precipitam mais rapidamente sobre a superfície do eletrodo. No entanto, para o ânion PF_6^- , os autores observaram uma deposição mais eficiente do filme polimérico na superfície do eletrodo. Uma possível explicação seria o aumento do caráter básico, o qual favorece a perda de H^+ no processo de polimerização, assim os aglomerados oligoméricos são mais solúveis, causando um aumento no volume e na viscosidade da região de alta densidade oligomérica, o que produz uma limitação na difusão dos monômeros em direção à superfície do eletrodo tornando sua participação mais importante. Devido à maior solubilidade dos aglomerados oligoméricos estes continuam reagindo e, portanto, quando adsorvidos na superfície do eletrodo formam polímeros com cadeias mais longas.

Variações nas propriedades físicas de polímeros também foram encontradas em polipirrol. Kaplin *et al.* [70] observaram que os filmes preparados em meio de ClO_4^- eram rugosos, enquanto que aqueles preparados em meio de TsO^- eram homogêneos e

aderiam mais fortemente ao eletrodo. Segundo os autores isto ocorre porque o ânion provoca um aumento na conjugação do polímero. Otero *et al.*[71] analisaram a oxidação de filmes de pirrol contendo diferentes eletrólitos suporte. Os autores observaram que o aumento no tamanho do contra-íon leva a um aumento na dificuldade de abrir a cadeia polimérica durante a oxidação.

Brie *et al.*[72] estudaram a estabilidade da condutividade elétrica de filmes de polipirrol dopados com diferentes contra-íons. Os autores observaram que os filmes dopados com o contra-íon orgânico TsO^- possuíam melhor estabilidade elétrica do que os preparados com ClO_4^- , BF_4^- e NO_3^- . Com contra-íons inorgânicos foi observado apenas queda na condutividade com o envelhecimento dos filmes, já com o ânion TsO^- foi observado um aumento na condutividade nos primeiros dias e uma queda mais lenta com o posterior envelhecimento.

A temperatura de polimerização afeta a extensão do sistema conjugado assim como as propriedades óticas e elétricas do polímero. Por exemplo, filmes preparados a 40°C possuem um comprimento de conjugação menor quando comparados a polímeros preparados em 5°C [68, 73, 74]. Estudos realizados em poli(3-metiltofeno) por Sato *et al.*[59] mostraram que a condutividade não variava quando o polímero era polimerizado entre as temperaturas de -15°C a 5°C, entretanto os autores observaram uma redução da condutividade para temperaturas acima de 5°C e abaixo de -15°C nenhum filme foi depositado na superfície do eletrodo. Gholamian *et al.*[75] mostraram que filmes de polianilina são altamente condutores quando sintetizados eletroquimicamente em baixas temperaturas. Medidas de resistividade *in situ* desses filmes mostraram um aumento na condutividade de quase duas ordens de grandeza quando a temperatura de síntese era diminuída de 30°C para 0°C. Os autores observaram também que existe uma mudança pronunciada no comportamento eletroquímico com a variação da temperatura de síntese.

A influência da temperatura de síntese sobre as propriedades físicas de derivados de tofeno foi observado por Hu *et al.*[76]. Os autores concluíram que os polímeros obtidos possuem maior peso molecular, menor quantidade de defeitos e aumento nas cristalinidades quando comparados com aqueles obtidos em temperatura ambiente.

As propriedades físico-químicas da superfície do ânodo determinam a natureza e a força da ligação entre o polímero e o eletrodo, afetando o processo de polimerização e as propriedades do polímero resultante. Metais nobres tais como platina e ouro são os

mais usados na síntese eletroquímica do politiofeno. Polímeros com maior condutividade têm sido obtidos utilizando-se eletrodos de platina. Uma das razões é que o tiofeno adsorve mais facilmente sob o eletrodo em decorrência do grande número de sítios potencialmente ativos, permitindo uma alta densidade de sítios iniciais de nucleação e a formação de polímeros mais compactos.

As condições de aplicações elétricas exercem efeitos consideráveis nas propriedades do politiofeno eletrogerados. A deposição pode ocorrer em condições potencioestáticas [47, 77], galvanostáticas [65, 66, 78] e potenciodinâmicas [79, 80]. Em geral filmes mais homogêneos e condutores são obtidos em condições galvanostáticas [56, 65, 66] em potenciais $0,5 V$ mais positivos que o potencial de oxidação do monômero. Estudos sobre a influência do potencial de síntese na oxidação do tiofeno foi realizada por alguns autores [69, 81, 82]. Nestes estudos, foi observado aumento na densidade de corrente em função do aumento do potencial. Este mesmo comportamento também foi observado em polipirrol [83].

A grande variedade de parâmetros envolvidos na síntese eletroquímica de polímeros condutores possibilita que estes materiais possam ser modelados para apresentarem diferentes propriedades físicas de acordo com a necessidade na qual poderão ser utilizados. Entretanto, devido à interdependência de muitas das variáveis experimentais, a análise do efeito de um parâmetro individual, assim como a otimização das condições de eletrossíntese, constitui um problema complexo.

1.6 Influências da estrutura polimérica nas propriedades físicas de polímeros condutores

Em polímeros condutores, a regularidade e a ordem na estrutura polimérica têm um papel crítico em suas propriedades físicas. Manter a regularidade e a ordem na estrutura polimérica é um problema complexo. Por exemplo, apesar das cadeias de politiofeno e derivados serem intrinsecamente planares e lineares, muitos defeitos conformacionais e estruturais podem ser formados durante a polimerização, como mostrado na figura 16. Os defeitos que surgem na cadeia polimérica quebram a planaridade e a linearidade e reduzem a extensão da superposição dos orbitais π . Os

defeitos incluem defeitos conformacionais tais como acoplamento 2-2' com rotações não regulares de 180° da unidade monomérica, defeitos químicos tais como acoplamento 2-3' ou 2-4', ligações não aromáticas e formação de grupos carbonila e hidroxila nas cadeias.

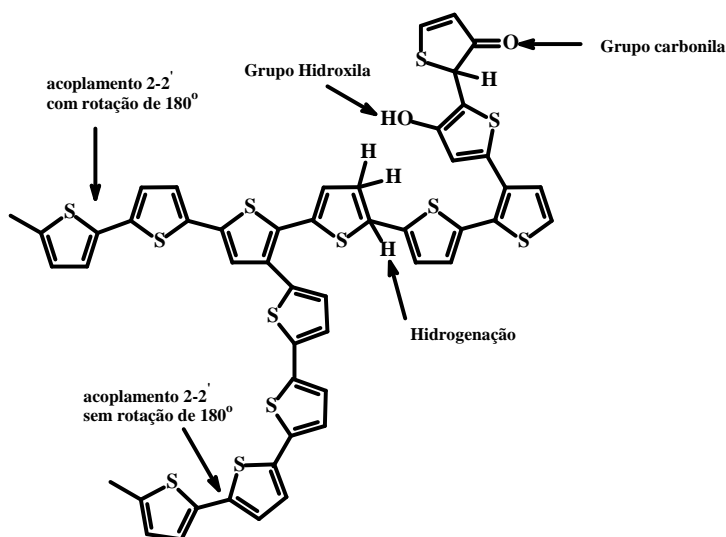


Figura 16: Defeitos químicos e conformacionais em politiofeno

Estudos sobre eletropolimerização têm mostrado que a regularidade e a ordem na estrutura polimérica dependem fortemente das condições de síntese [84-86]. Uma das variáveis de síntese que podem modificar as características da estrutura polimérica é o potencial de síntese. Quando a síntese eletroquímica em polímeros condutores ocorre em potenciais menores há a preferência do acoplamento 2,2'. Com efeito, há a formação de cadeias maiores e lineares que levam a uma maior deslocalização do portador de carga e, portanto, maior condutividade e estabilidade destes na cadeia polimérica [84-86]. Entretanto, com o aumento do potencial de polimerização cresce a possibilidade de acoplamentos 2-3' ou 2-4', aumentando o número de defeitos conformacionais na rede polimérica e formação de cadeias menores. Este aumento de defeitos na rede polimérica e a formação de cadeias menores reduzem a condutividade, no entanto pode levar a uma maior estabilidade dos pólarons.

Outra variável que influencia a regularidade e a ordem na estrutura polimérica é a presença de água na solução de síntese do polímero quando da preparação em meio não aquoso. O efeito deste parâmetro sobre a polimerização do pirrol em acetonitrila

foi demonstrado em vários artigos [77, 87, 88]. Os resultados obtidos mostraram que a água aumenta a velocidade de polimerização, modifica a aderência e a morfologia do filme e aumenta a condutividade do polímero. Segundo alguns autores, a água, por ter maior constante dielétrica (80 comparada com 37 da acetonitrila) [89-91], reduz a repulsão coulombiana entre os radicais cátions e, conseqüentemente, facilita o acoplamento radical-radical, contribuindo para a síntese do pirrol.

Com relação aos efeitos da presença de água nas propriedades físicas dos politiofenos, na literatura existem poucos estudos. Downard e Pletcher [81] estudaram influência da água no mecanismo de eletropolimerização do politiofeno em acetonitrila. Eles observaram que a presença de água durante a deposição de filmes leva a um deslocamento do potencial necessário à deposição para valores mais anódicos e inibe o processo de formação de filmes devido à reação dos cátions formados durante a eletropolimerização com a água. Além disso, a presença de água forma uma camada não condutora e passivadora na superfície do eletrodo ou sobre o polímero depositado e provoca um efeito negativo na condutividade e nas características estruturais do filme de politiofeno [10]. Hillman *et al.* [92] realizaram a polimerização do tiofeno, em meio de acetonitrila, através do método de salto de potencial e observaram um aumento inicial de corrente seguido de uma queda. Os autores concluíram que o produto de oxidação do monômero foi bloqueado antes da precipitação de oligômeros. Este efeito foi relacionado com a presença de água proveniente do solvente, o qual não havia passado por um processo de secagem. Barsch *et al.* [93] analisaram a superoxidação anódica do politiofeno, poli(3-metil-tiofeno) e politiofeno em solução contendo acetonitrila e água. Os autores observaram que o grau de superoxidação aumenta com a quantidade de água em função da reação da água com o radical cátion. O oxigênio da água forma uma ligação dupla com o enxofre do radical cátion, enquanto que a entrada de outra molécula de água causa outra ligação dupla e, posteriormente, ocorre a perda do SO_2 . Finalmente, com o aumento da concentração de água, a conjugação do polímero é quebrada, formando grupos terminais $-COOH$.

Os efeitos da água em filmes de poli(3-hexil-tiofeno) foram estudados por Skompska *et al.* [94]. Eles observaram que a presença de água na solução de síntese reduz o nível de oxidação, assim como a espessura dos filmes formados.

Como foi observado na literatura, há grandes dificuldades em se obter a polimerização do tiofeno em meio aquoso. Um dos efeitos que contribui para esta dificuldade está relacionado ao fato que o potencial redox do tiofeno ser mais alto do

que o potencial para a decomposição da água. Assim, devido à alta reatividade do radical cátion tiofeno, a água pode então reagir e bloquear a polimerização.

1.7 Efeitos da pressão sobre as propriedades físicas de polímeros condutores

Em polímeros condutores a pressão exerce grandes influências nas propriedades eletrônicas. Neste sentido, muitos autores [95-98] estudaram as variações nas propriedades eletrônicas de polímeros condutores em função da pressão aplicada nas amostras. Os resultados obtidos mostraram aumento da condutividade com o aumento da pressão até um valor de saturação. Segundo Iwasaki *et al.* [99], o aumento da condutividade está relacionado a um aumento do ordenamento na estrutura do polímero. Eles chegaram a esta conclusão estudando filmes obtidos por “*casting*” de poli(3-hexiltiofeno) e poli(3-dodeciltiofeno).

A pressão utilizada no preparo das amostras não apenas influencia as propriedades elétricas dos polímeros condutores, mas também as suas propriedades magnéticas são afetadas por esta variável. Mito *et al* [100] estudaram a influência da pressão nas propriedades magnéticas do polímero 2,5-difluorofenil- α -nitrinil nitróxido. Eles observaram que o comportamento ferromagnético é estável em altas pressões e que sua temperatura crítica, em torno de $0,61 K$ sob pressão atmosférica, aumentava em função da pressão. Segundo os autores, o aumento da temperatura crítica está relacionado a uma redução do espaço intermolecular que favorecia as interações magnéticas. Os mesmos autores estudaram os efeitos da pressão sobre as propriedades magnéticas do polímero *p*-NC.C₆F₄.CNSSN [101] . Eles variaram a pressão aplicada sobre as amostras desde a pressão atmosférica até a pressão máxima de até $16 kbar$. Os resultados mostraram um aumento da temperatura crítica do polímero com a pressão aplicada, passando de $35,5 K$, sob pressão atmosférica, para $64,5 K$ quando aplicado $16 kbar$.

Atualmente uns dos grandes desafios no desenvolvimento de novos dispositivos baseados nas propriedades magnéticas de polímeros condutores é que a ordem magnética seja mantida em altas temperaturas. Como discutido, um dos efeitos da pressão no polímero é elevar sua temperatura crítica. Desta forma, a pressão é uma variável que pode ser explorada no preparo de polímeros com ordem magnética em altas

temperaturas. No caso do polímero que estudamos, veremos que essa variável é de fundamental importância.

1.8 Magnetismos em polímeros condutores

O estudo das propriedades magnéticas da matéria, em particular do ferromagnetismo, envolve tradicionalmente o estudo de elementos inorgânicos (ferro, cobalto, níquel), ligas (permalloy) e compostos de óxidos de metais de transição. Entretanto, na década de 60, foram desenvolvidos materiais orgânicos [102] que apresentavam propriedades magnéticas. A síntese química destes materiais, assim como investigações e explorações de suas propriedades, trouxe novas perspectivas para o desenvolvimento de novos materiais bem como novas propriedades magnéticas, elétricas e óticas.

Podemos definir polímeros magnéticos como materiais formados por elementos leves (C, H, N, O, S, etc.) que exibem ordenamento magnético e possuem elétrons desemparelhados residindo no orbital p que contribui para a ordem magnética. Estes elétrons desemparelhados que surgem por meio de processos de oxidação ou de redução e por estarem em uma cadeia polimérica, levam a formação de pólarons (spin $1/2$). Na cadeia polimérica do politiofeno e de seus derivados não são observados grandes concentrações de pólarons, uma vez que a deslocalização ao longo da cadeia permite a formação do defeito mais estável, o bipólaron (spin 0) [103]. Este pode ser considerado um dos grandes problemas para se obter a estabilidade da fase ferromagnética nestes materiais orgânicos.

Estudos realizados com medidas de ressonância paramagnética de elétrons (EPR) em derivados de tiofeno, realizadas por Sun *et al.* [104], mostraram que o fator g independe da natureza e concentração do íon dopante, mostrando que os momentos magnéticos nestes materiais orgânicos surgem dos portadores de carga sobre a cadeia polimérica. Além disso, o fato de o valor obtido para o fator g (2,0026) ser aproximadamente o do elétron livre (2,0023), confirma a observação de que o transporte de carga ocorre ao longo da conjugação- π (C – C) na cadeia polimérica em lugar da porção (C – S – C).

Os fundamentos teóricos do comportamento magnético, assim como evidências de interações ferromagnéticas nestes materiais foram estudados por diferentes pesquisadores [38, 105-108]. Alguns grupos estudaram as propriedades magnéticas de polímeros condutores utilizando medidas de *EPR* e medidas de magnetização. Neste sentido, existem alguns trabalhos na literatura nos quais foram realizadas medidas de *EPR* “*in-situ*”, isto é, investigando os processos redox de filmes de polímeros em solução [109-112] ou mesmo o processo de polimerização [112]. Os resultados obtidos por Onodo *et al.* [111] mostraram que ocorre um aumento na suscetibilidade paramagnética de spin com o aumento do grau de dopagem, seguido de uma diminuição no valor deste parâmetro, para níveis de dopagem superiores a 2,2 mol %, como mostrado na figura 17. Segundo os autores, isto ocorre como resultado da transição de pólarons (spin 1/2) a bipolarons (spin 0 ou 1) à medida que a oxidação do polímeros ocorre. Em outros trabalhos realizados em filmes e pastilhas foram detectados transições do tipo Curie-Weiss para o tipo Pauli. Nalwa [112] observou uma transição deste tipo em 75 K para o polipirrol (figura 18a), e em 130 K para o politiofeno, (figura 18b), ambos no estado oxidado e dopados com PF_6^- . O autor atribui esta transição a variações morfológicas e eletrônicas na amostra.

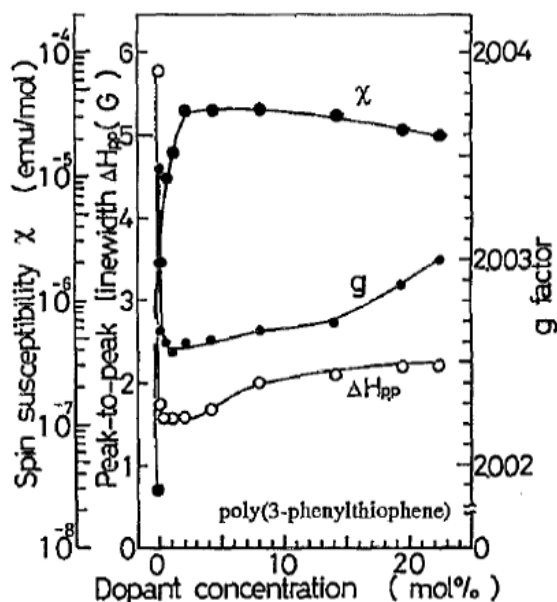


Figura 17: Dependência da suscetibilidade magnética (χ), largura de linha pico a pico (ΔH_{pp}) e fator g do P3PT durante a dopagem eletroquímica com ClO_4^- na temperatura ambiente com a concentração de dopante [111].

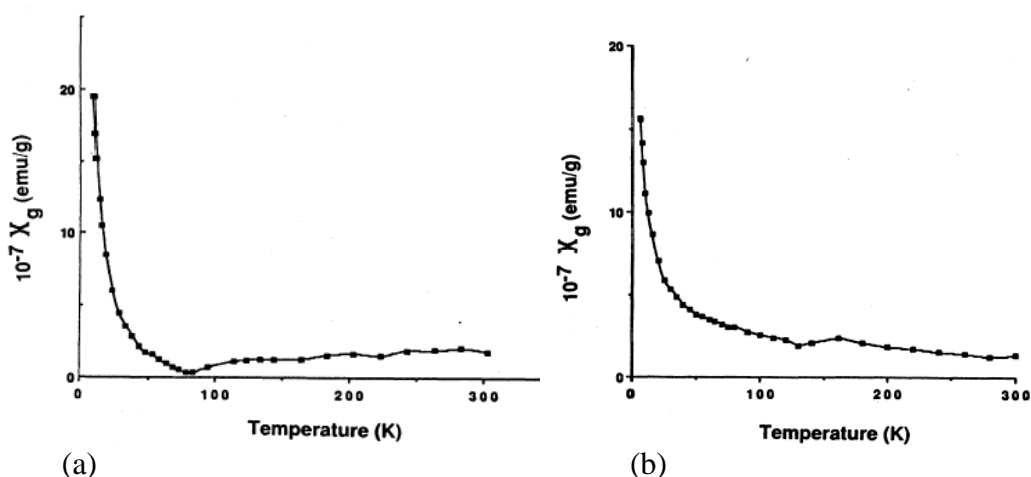


Figura 18: Curva de suscetibilidade magnética (χ) em função da temperatura. (a) Polipirrol dopado com BF_4^- e (b) politiofeno dopado com BF_4^- [112]. As amostras foram polimerizadas eletroquimicamente.

O papel do pólaron no comportamento antiferromagnético do poli(3-dodeciltiofeno) (PDDT) foi estudado por Sersen *et al.* [113]. Neste estudo as amostras foram aquecidas acima de 450 K e resfriadas até a temperatura de transição vítrea na qual há uma forte interação spin-spin. Eles concluíram que a variação do comportamento antiferromagnético em função da temperatura verificado através da

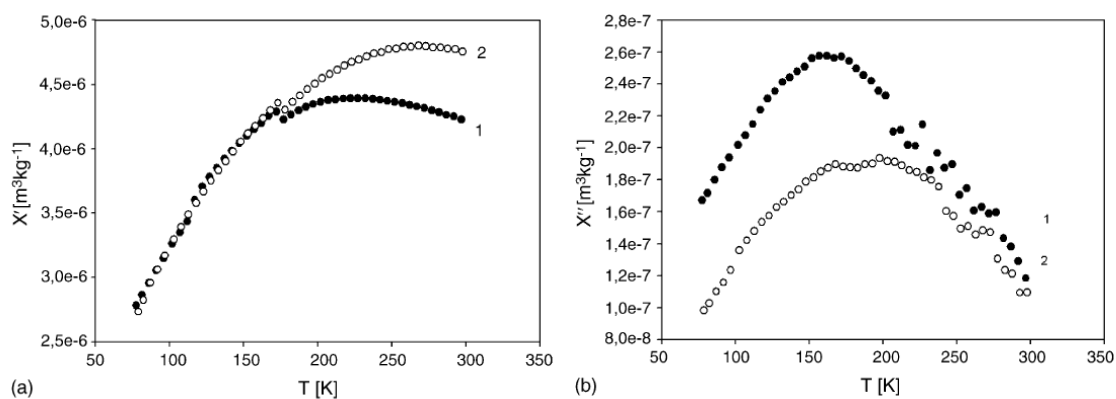


Figura 19: (a) suscetibilidade magnética, componente real (χ') e imaginária (χ'') do PDDT (1) antes e (2) depois do tratamento térmico ($5h, 453 K$): campo ac, $800 Am^{-1}$, campo dc, $0 Am^{-1}$, $f = 22,2Hz$ [113].

suscetibilidade magnética (χ' e χ'') é causada por uma conversão de pólarons em bípolarons, como mostrada na figura 19(a, b).

Em outro estudo, Barta *et al.* [114] verificaram transições de fase magnética em poli(3-alquiltiofeno) induzida pelo íon dopante $FeCl_4^-$. Resultados obtidos com medidas de suscetibilidade magnética mostraram que em baixas temperaturas o polímero, no estado dopado, sofria uma transição de uma fase paramagnética para uma fase ordenada quando se aumenta a concentração de $FeCl_4^-$. Segundo os autores, a interação magnética observada em baixa temperatura está associada a um acoplamento antiferromagnético entre os portadores de carga bipólaron e o íon dopante. Na figura 20 é mostrado as curvas de suscetibilidade magnética em função da temperatura para o hexiltiofeno (P3HT), octiltiofeno (P3OT) e dociltiofeno (P3DT) dopados com com média e alta concentrações. Na figura é observada uma transição de ordem magnética próxima a 3 K para o P3DT e 5 K para o P3HT e P3OT. Variações na magnetização em função do campo magnético aplicado para o P3OT em diferentes temperaturas podem ser observadas na figura 21.

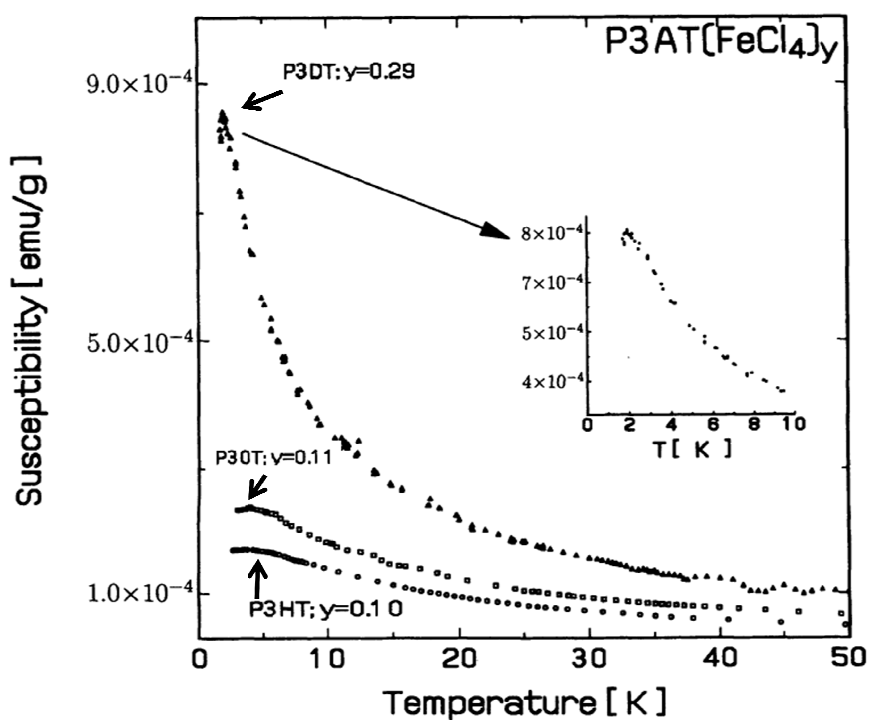


Figura 20: Suscetibilidade magnética em função da temperatura para poli(alquiltiofenos) dopados com diferentes concentrações de $FeCl_4^-$ [114].

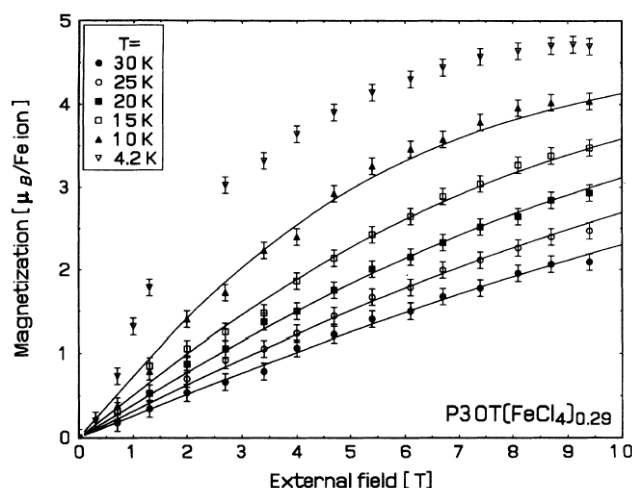


Figura 21: Curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra P3OT medida em diferentes temperaturas [114].

Estudando amostras regioregulares (REPHT) (alto grau de cristalinidade e planaridade) e regiorandômicas (RAPHT) (morfologia amorfa) de poli(3-hexiltiofeno), Kahol *et col.* [115] observaram aumento da suscetibilidade magnética das amostras em função do aumento da temperatura (figura 22). Segundo os autores, o aumento da suscetibilidade ocorre pelo desacoplamento dos spins em função do aumento da temperatura. Os autores verificaram que as maiores variações na suscetibilidade ocorreriam em amostras RAPHT, indicando que em amostras na qual a desordem é maior há maior facilidade na criação de spins com o aumento da temperatura. Este fato sugere que em baixas temperaturas o emparelhamento de alguns dos spins é fraco.

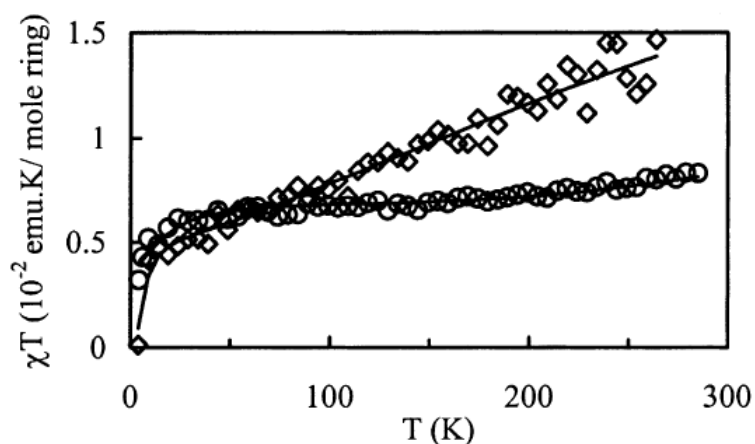


Figura 22: Curva χT em função da temperatura para amostras de poli(3-hexiltiofeno), (círculo) regioregular e (diamante) regiorandômica [115].

Long et al. [116] estudaram as propriedades magnéticas da polianilina em função da temperatura e do campo magnético aplicado. Eles observaram que a magnetização e a suscetibilidade magnética da amostra dependem do campo magnético aplicado e da concentração de dopante (figura 23(a, b)). Os autores observaram algumas transições incomuns na suscetibilidade em função da temperatura (figura 24). Segundo os autores, estas transições sugerem a coexistência de pólarons e bipólarons e a possível formação de bipólarons (ou pólarons) com a mudança no nível de dopagem e temperatura. Os resultados obtidos mostraram que a suscetibilidade magnética das amostras é dependente do nível de dopagem, temperatura e campo magnético aplicado. Pode-se observar que em todas as amostras há uma contribuição diamagnética importante para altos campos magnéticos. Esta porção está relacionada à contribuição magnética da unidade monomérica do polímero e não a contribuição eletrônica do polímero.

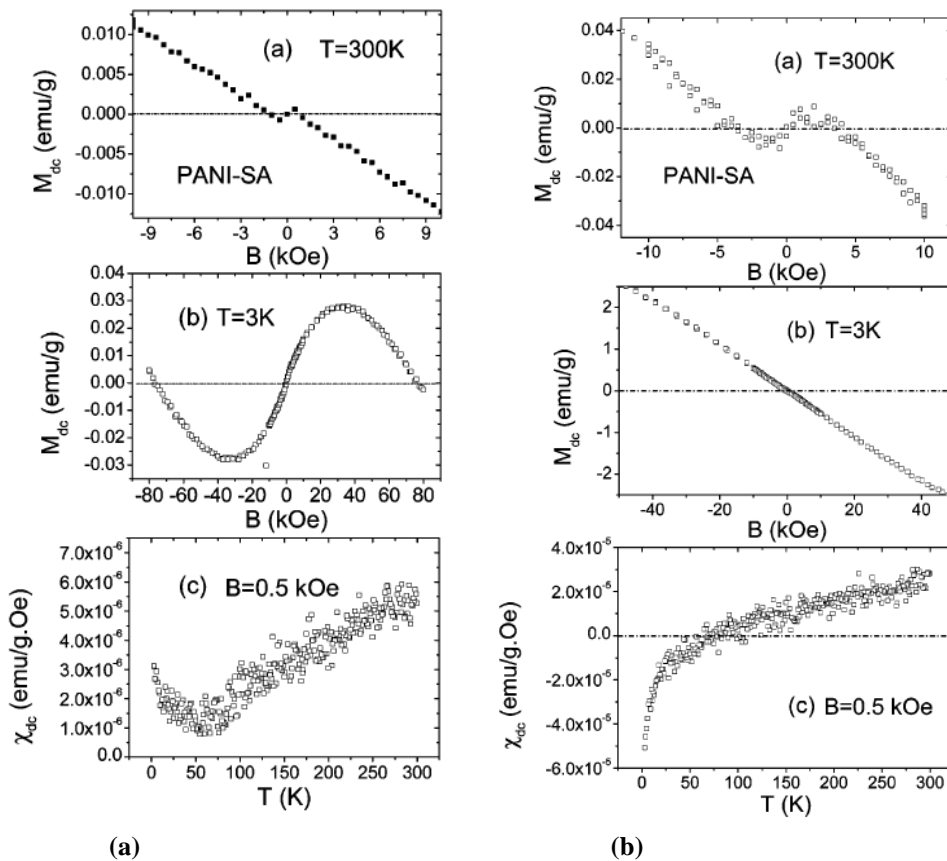


Figura 23: Curva de magnetização e função do campo magnético aplicado e curva da suscetibilidade em função da temperatura. (a) polianilina dopado com ácido salicílico (PANI-AS, [anilina]/[SA] = 1:0,1) e (b) (PANI-AS, [anilina]/[SA] = 1:1) [116].

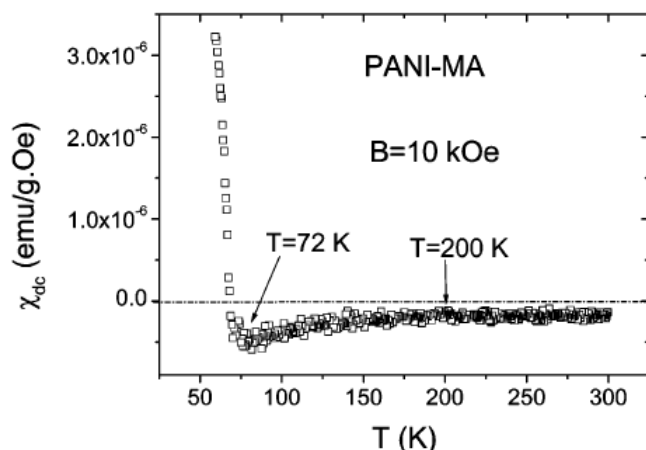


Figura 24: Curva da suscetibilidade magnética em função da temperatura para polianilina dopada com ácido molibdênico (PANI-AS, [anilina]/[MA] = 1:1), medido em campo magnético de $B = 10 \text{ kOe}$ [116].

Zaidi et al. [117] estudaram o comportamento magnético de um novo tipo de polímero, composto de polianilina e um eletroceptor, tetracianoquinodimetano (TCNQ). Este novo polímero possui uma temperatura crítica em torno de 350 K , figura 25a. Os autores mostraram, através da difração de raio-X, que o PANiCNQ

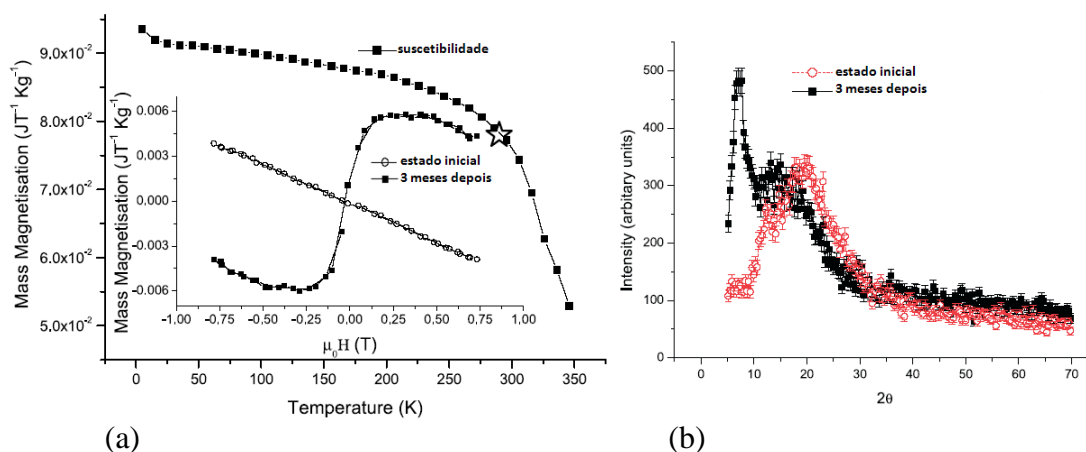


Figura 25: Curva de magnetização em função da temperatura e campo magnético aplicado, para o composto de polianilina com aceitador molecular, tetracianoquinodimetano (TCNQ). (a) (círculo) estado inicial e (quadrado) medida três meses depois. (b) difração de raio-X, (círculo) estado inicial e (quadrado) medida três meses depois [117].

torna-se mais ordenada estruturalmente com o tempo aumentando a contribuição ferromagnética da amostra (figura 25b).

Com relação às propriedades magnéticas de tiofenos, o nosso grupo, há mais de 10 anos estuda as propriedades magnéticas de um dos seus derivados alquílicos, o poli(3-metiltiofeno). Neste período mostrou-se que o poli(3-metiltiofeno) pode apresentar diferentes comportamentos magnéticos: diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo e antiferromagnetismo, dependentes das condições de preparação.

O caráter intrínseco do comportamento magnético das amostras foi comprovado através das análises por absorção atômica em forno de grafite [118]. A quantidade de ferro, cobalto e níquel presentes nas amostras estudadas, são apresentadas na tabela 2. Os valores medidos mostram que essas contribuições são insignificantes e não poderiam levar ao aparecimento da fase magnética. Assim, ficou confirmado que não existia contaminação nas amostras com partículas metálicas. A ausência de contaminantes também foi comprovada pela degradação das amostras. A figura 26 mostra a

Tabela 2: Valores de ferro, cobalto e níquel presente nas amostras de poli(3-metiltiofeno)

Metal	Quantidade (ppb)
Fe	< 0,40
Co	< 0,33
Ni	< 1,13

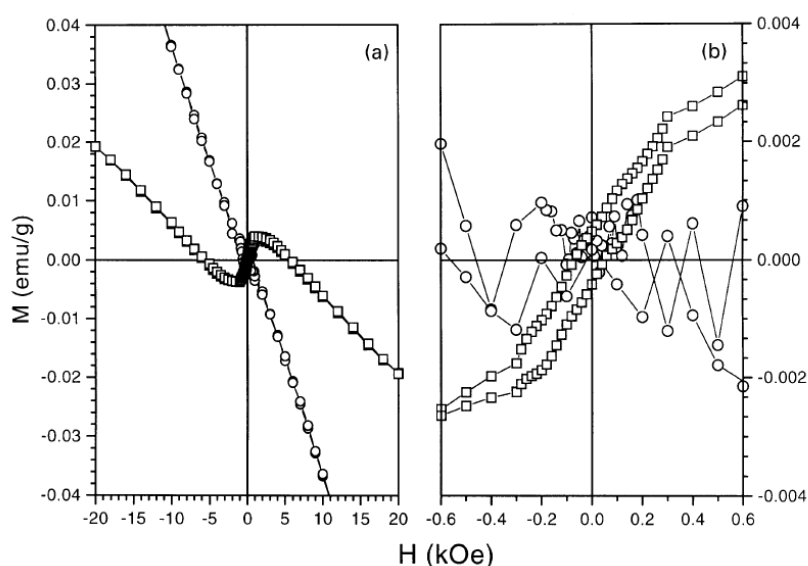


Figura 26: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K para a amostra de poli(3-metiltiofeno) preparada em meio de $LiClO_4$ e $25^\circ C$ e parcialmente reduzida até o potencial de 0,35 V, medida após a síntese (quadrado) e (b) a mesma amostra medida após 150 dias (círculo), guardada em condições atmosféricas [118].

perda das propriedades magnéticas em função da degradação do polímero.

Outro estudo realizado sobre o poli(3-metiltiofeno), foi verificar a influência do grau de dopagem do polímero sobre as propriedades magnéticas. Neste estudo, verificou-se que as amostras reduzidas até o potencial de $0,35\text{ V}$, apresentavam o melhor comportamento ferromagnético. Segundo Correa *et al.* [119], neste potencial as amostras apresentavam a maior estabilidade de pólarons sobre a cadeia polimérica.

No entanto, o comportamento ferromagnético das amostras não apresentava reprodutibilidade, figura 27, principalmente em períodos onde a umidade relativa do ar era alta.

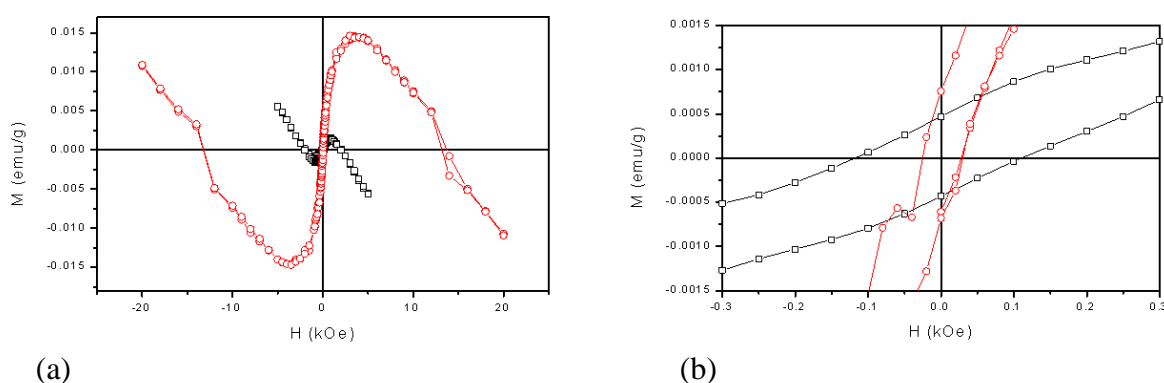


Figura 27: (a) Curvas de magnetização em função do campo magnético completa para amostras preparadas em dia de muita umidade (círculo) e dia de pouca umidade (quadrado). As amostras de poli(3-metiltiofeno) foram preparadas em meio de LiClO_4 a 25° C e parcialmente reduzidas até o potencial de $0,35\text{ V}$ [119], (b) Ampliação das curvas.

Após uma ampla análise, concluiu-se que a umidade do ambiente influenciava na respostas das amostras [120, 121]. Diante deste fato a polimerização do polímero passou a ser realizada em ambiente com uma atmosfera controlada, isto é, a preparação das amostras foi realizada dentro de uma câmara seca, em atmosfera de argônio.

Neste ambiente controlado, amostras de poli(3-metiltiofeno) foram preparadas em meio de LiClO_4 e acetonitrila, a 25° C e parcialmente reduzidas até o potencial de $0,35\text{ V}$, sem adição de água e com 200 ppm para estudar a influência da água nas propriedades magnéticas do poli(3-metiltiofeno).

Na figura 28 são mostradas as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, em 300 K , para amostras de poli(3-metiltiofeno) preparadas sem adição de água e com 200 ppm . Nas curvas foi subtraída a contribuição diamagnética das amostras. Na figura podemos observar que o polímero sintetizado com 200 ppm de água possui maior valor de magnetização de saturação.

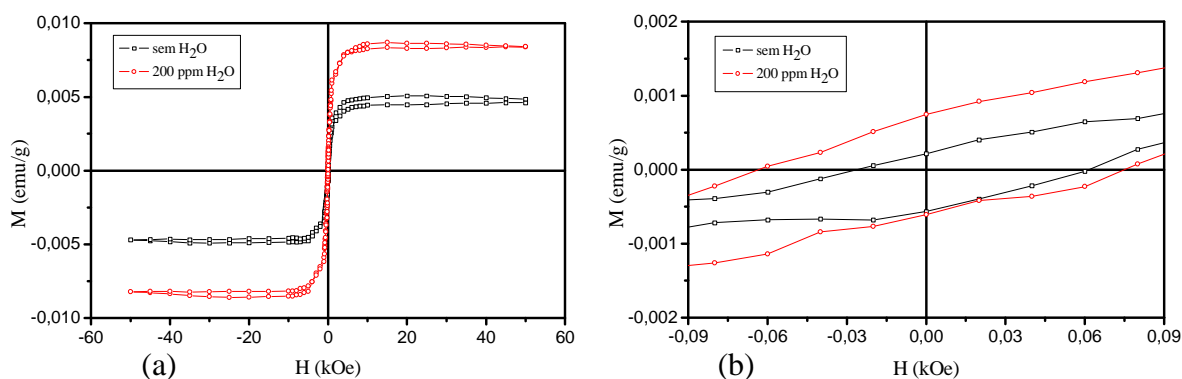


Figura 28: Magnetização como uma função do campo magnético subtraindo a porção diamagnética do poli(3-metiltiofeno) dopado com $LiClO_4$, preparado sem adição de água e na presença de 200 ppm, e parcialmente reduzido a 0,35 V. Medidas realizadas em 300 K [119]. (a) Representação da curva de histerese completa; (b) Detalhes das curvas.

Foram realizadas medidas de magnetização nas amostras de poli(3-metiltiofeno) preparadas com diferentes pressões [118, 119, 121]. Para este estudo as amostras foram prensadas com valores de 250 bar, 583 bar e 833 bar, usando um pastilhador de borracha de silicone e uma prensa isostática.

Na figura 29 são mostradas as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, em 300 K, sem a contribuição diamagnética para a amostra de poli(3-metiltiofeno) prensada com valores diferentes de pressão. Como pode ser

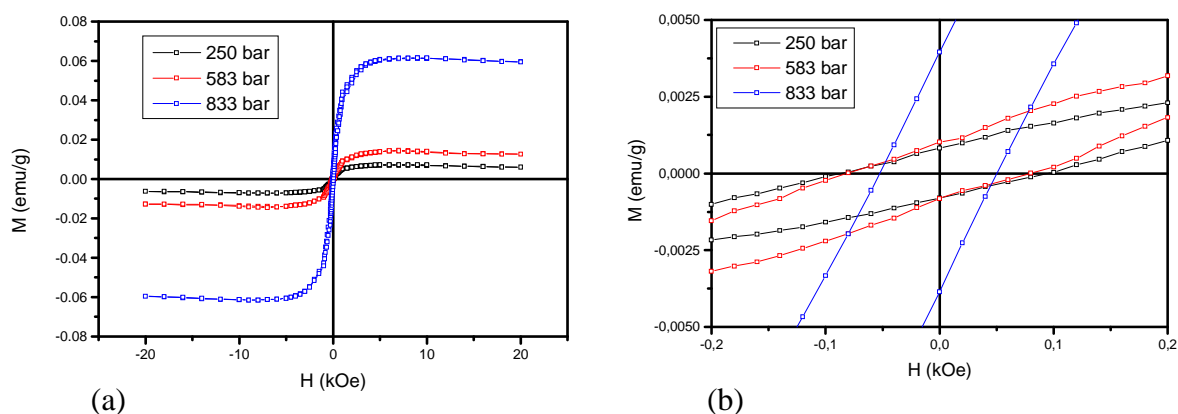


Figura 29: Magnetização em função do campo magnético subtraindo a porção diamagnética do poli(3-metiltiofeno) dopado com $LiClO_4$, parcialmente reduzido a 0,35 V e prensado com diferentes pressões: 250 bar, 583 bar e 833 bar. Medidas realizadas em 300 K [119]. (a) Representação da curva completa; (b) Detalhes das curvas.

observado na figura 29, a contribuição ferromagnética das amostras cresce em função do aumento da pressão no preparo das pastilhas.

Os resultados obtidos das propriedades magnéticas do poli(3-metiltiofeno) mostraram que as diferentes fases magnéticas apresentadas pelo polímero dependem das condições de preparo das amostras, principalmente do estado de oxidação, pressão do pastilhamento e da concentração de água adicionada no solução de síntese. Os melhores valores obtidos para a fase ferromagnética foram para as amostras parcialmente reduzidas até o potencial de circuito aberto de 0,35 V, prensadas com 833 bar e com adição de 200 ppm de água na solução de síntese.

Para quantificar o número de spins que contribuem para as diferentes fases magnéticas das amostras estudadas, foram realizadas medidas de EPR em função da temperatura. A figura 30 mostra em uma escala logarítmica, o resultado obtido para a amostra de poli(3-metiltiofeno) preparada com 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada dentro da câmara seca.

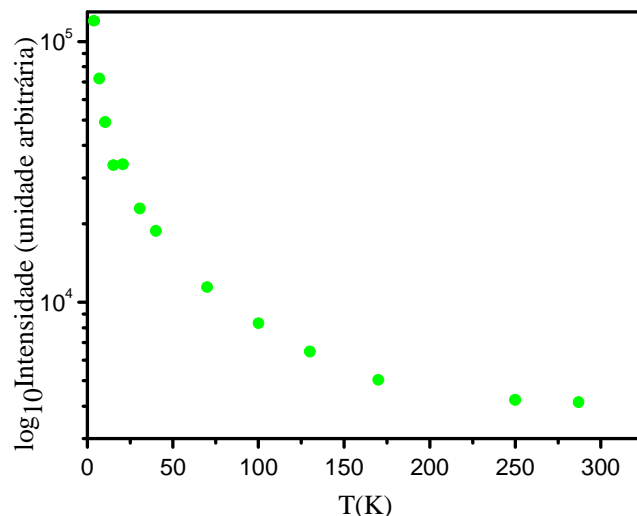


Figura 30: Intensidade da linha de EPR em função da temperatura, mostrado em uma escala logarítmica, para a amostra de poli(3-metiltiofeno) preparada com 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada dentro da câmara seca [119].

Ao contrário das medidas obtidas através do magnetômetro de extração com sensor SQUID, o dado obtido através das medidas de EPR mostra a contribuição do momento magnético individual, independente das suas interações com os momentos

vizinhos. Na amostra foi encontrado o valor de $5,29 \times 10^{19}$ spin/g. Comparando com os valores obtidos com as medidas magnéticas com o SQUID, foi possível estimar a contribuição para cada fase magnética da amostra estudada. Verificou-se que 8,1% do número total de spin estão contribuindo com o comportamento ferromagnético e 43,8% dos momentos magnéticos com a fase antiferromagnética.

O comportamento magnético da amostra também foi verificado através da curva de magnetização espontânea. A figura 31 mostra a curva da magnetização espontânea em função da temperatura em diferentes campos. A amostra foi resfriada da temperatura ambiente até 1,8 K sem a aplicação de campo magnético. Em 1,8 K, para cada medida, campos magnéticos de 500, 1000 e 5000 Oe foram aplicados na amostra por dez minutos e então removidos. Os dados foram coletados aumentando a temperatura em uma taxa de 2 K/min.

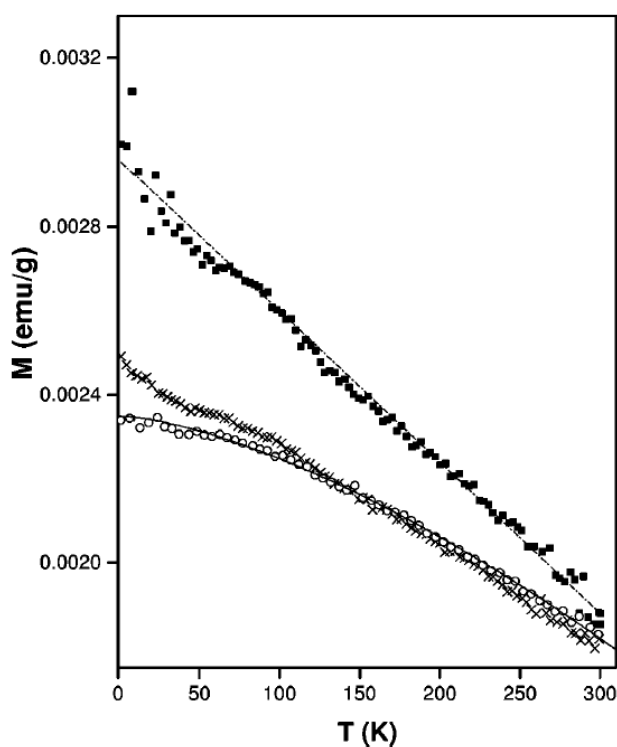


Figura 31: Curva da magnetização espontânea para uma amostra de poli(3-metil-tiofeno) preparada na presença de 200 ppm de água, dopada com ânions ClO_4^- , parcialmente reduzida até 0,35 V, prensada com 250 bar e preparada na câmara seca. Campos magnéticos aplicados de (círculo) $H = 500$ Oe, linha sólida: ajuste com $M(T) = M(0) - aT^{3/2}$. (Cruz) $H = 1000$ Oe e (quadrado) $H = 5000$ Oe, linha pontilhada: ajuste com $M(T) = M(0) - bT$ [119, 121].

Na figura 31 é observado o comportamento ferromagnético obtido da magnetização espontânea da amostra e o aumento da magnetização com o aumento do campo magnético aplicado. Para o campo de 500 Oe a curva pode ser ajustada segundo a função $M(T) = M(0) - \alpha T^{3/2}$, que descreve um comportamento tridimensional, e, para campos maiores, as curvas foram ajustadas segundo a função $M(T) = M(0) - bT$, que descreve um comportamento bidimensional. Através das funções foi possível estimar a temperatura crítica em torno de 815 K. A mudança da dimensionalidade com o aumento do campo magnético aplicado indica que o campo magnético é também responsável por localizar os momentos magnéticos.

Diante dos resultados obtidos pelo nosso grupo em relação ao estudo das propriedades magnéticas do poli(3-metiltofeno), dos vários resultados apresentados na literatura e da importância que o magnetismo em polímeros representa no desenvolvimento de novas tecnologias, abordamos, nesta tese, um estudo sistemático sobre as propriedades magnéticas de um outro derivado do tofeno, o poli(3-hexiltiofeno). A escolha deste polímero deve-se a sua solubilidade em diferentes solventes orgânicos e sua parcial cristalinidade no estado oxidado.

As propriedades magnéticas deste polímero foram estudadas em função das diferentes condições de preparo: variações nas concentrações de água na solução eletrolítica, diferentes pressões aplicadas no preparo das pastilhas, diferentes potenciais de crescimento e em diferentes potenciais de redução. Nas amostras estudadas foram realizadas medidas de magnetização em função do campo aplicado e temperatura. Estas medidas magnéticas são de grande importância no entendimento das propriedades magnéticas das amostras estudadas, dando-nos informações sobre os momentos magnéticos e os diferentes tipos de acoplamentos que podem ocorrer entre eles.

CAPÍTULO II

2 Parte experimental

Neste capítulo, descreveremos os reagentes, os eletrodos, a célula eletroquímica, o procedimento experimental e os equipamentos utilizados na preparação e caracterização das amostras de poli(3-hexiltiofeno).

2.1 Solução e reagente

Para a polimerização do polímero foi utilizado acetonitrila como solvente (Lichrsolv – Merck). Como eletrólito suporte foi utilizado perclorato de lítio (LiClO_4) (Alfa-Aesar) e o monômero foi o 3-hexiltiofeno (Aldrich 99%), sem prévia purificação.

2.2 Célula eletroquímica e eletrodos

Na polimerização e nas medidas de voltametria cíclica foi utilizada uma célula eletroquímica de um compartimento mostrada na figura 32.

Para as amostras destinadas a medidas magnéticas, foram utilizados na polimerização eletrodos de platina com área útil de $1,00 \text{ cm}^2$ e para medidas de voltametria cíclica e microscopia eletrônica de varredura, eletrodos de platina com área útil de $0,40 \text{ cm}^2$. Antes de cada experimento os eletrodos foram polidos com uma lixa 1200, lavados com acetona e expostos a uma chama rica em oxigênio.

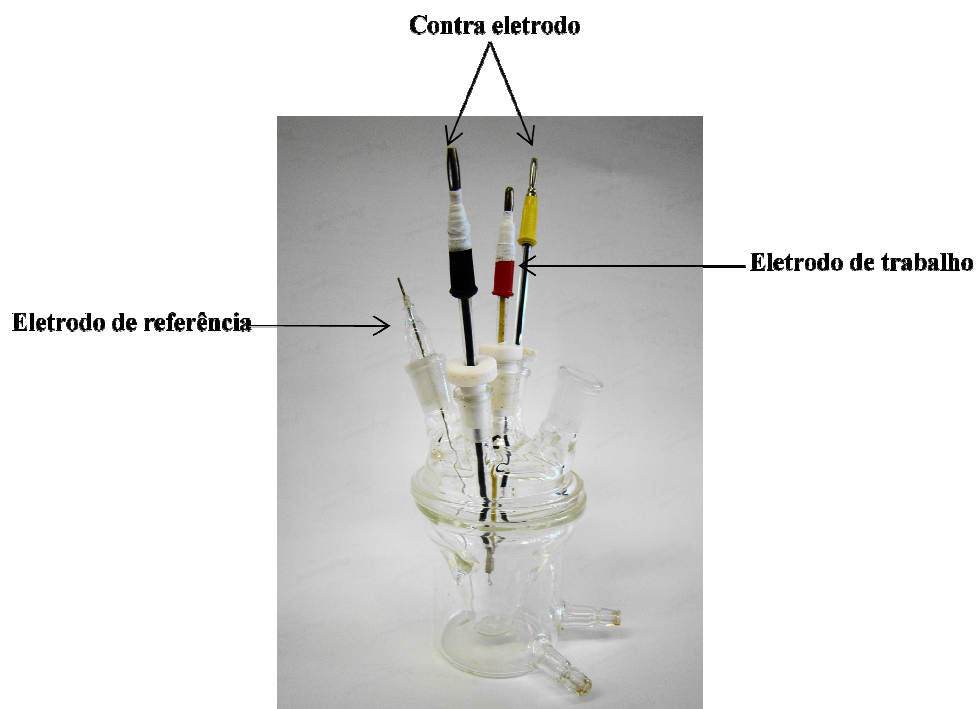


Figura 32: Célula eletroquímica utilizada para a eletropolimerização do poli(3-hexiltiofeno).

Na polimerização do polímero foi utilizado um quase eletrodo de referência formado por um fio de prata. Este eletrodo pode variar seu potencial em decorrência do surgimento de uma camada de óxido sobre sua superfície pela oxidação pelo ar. Por esse motivo o eletrodo foi polido com lixa 1200. Em seguida, o eletrodo foi deixado em solução de NH_4OH concentrado por 24 h, lavado com água e acetona. Em seguida foi lavado com acetona, secado e guardado em solução de acetonitrila contendo o eletrólito suporte. Sistemáticamente o eletrodo de referência era refeito para evitar desvios no valor do seu potencial.

2.3. Procedimento experimental

2.3.1 Potencial de circuito aberto

No estudo do comportamento magnético do poli(3-hexiltiofeno) em função do potencial de redução o estado de oxidação das amostras foi controlado através do potencial de circuito aberto (V_{ca}).

O potencial de circuito aberto é o potencial que é obtido com um medidor de tensão após a síntese do polímero. Ele é o potencial de equilíbrio do sistema, uma vez que as reações de oxidação e redução são idênticas. O valor do V_{ca} depende do estado em que se encontra o polímero. Se este estiver no estado reduzido, o V_{ca} desloca-se para valores mais negativos. No entanto, se o polímero estiver no seu estado oxidado o V_{ca} é mais positivo. Isto ocorre uma vez que o potencial é função da quantidade de sítios poliméricos oxidados ou reduzidos no polímero

2.3.2. Preparação do filme polimérico

O polímero de poli(3-hexiltiofeno) foi preparado eletroquimicamente em uma câmara seca, saturada com gás argônio (figura 33) a 298 K. A eletrodeposição ocorreu em uma solução contendo acetonitrila com 0,2 M de hexiltiofeno e 0,1 M de perclorato de lítio (LiClO_4). Neste processo, foram utilizados diferentes potenciais constantes (método potencioestático) de crescimento, variando de 1,40 a 1,90 V (vs. Ag) e diferentes concentrações de água adicionada na solução eletrolítica, variando de 0 a 400 ppm. Após a polimerização, o polímero no estado oxidado foi lavado com acetonitrila para a retirada de oligômeros solúveis, e, em seguida, foi colocada em uma solução contendo apenas acetonitrila e LiClO_4 e reduzido em diferentes potenciais de circuito aberto.



Figura 33: Caixa seca saturada com argônio utilizada na polimerização das amostras de poli(3-hexiltiofeno).

Na realização do processo de redução do polímero, foram aplicados potenciais adequados de redução. Neste procedimento, inicialmente é aplicado um potencial de 0,70 V (vs. Ag) por 10 segundos e, após aguardar o tempo necessário para estabilização do potencial de circuito aberto, é aplicado um novo potencial que deve ser 0,10 V menor que o aplicado anteriormente. Este procedimento procede até que se obtenha o potencial de circuito aberto desejado.

Neste trabalho ficou evidente que o procedimento de redução do polímero é uma variável de extrema importância na obtenção das propriedades magnéticas observadas no poli(3-hexiltiofeno). O procedimento descrito acima foi o que resultou nos melhores resultados.

Após a polimerização e, quando foi o caso, a redução parcial, o polímero foi removido do eletrodo de trabalho com uma espátula de vidro e lavado com acetonitrila. Após este procedimento, o polímero no estado pó foi colocado em um pastilhador de silicone, como mostrado na figura 34. Logo após a prensagem das amostras foi feita isostaticamente em pressões que variaram de 133 a 1000 bar.



Figura 34: Pastilhador de silicone utilizado para prensar isostaticamente as amostras pó.

2.3.3 Voltametria cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica eletroquímica que consiste na aplicação no eletrodo de trabalho de um potencial variando continuamente com o tempo. Esta técnica pode ser utilizada para caracterizar o intervalo do processo redox do polímero condutor, por exemplo, a caracterização do intervalo em que o polímero pode ser dopado eletroquimicamente.

A voltametria cíclica foi utilizada para investigar a resposta eletroquímica dos filmes de poli(3-hexiltiofeno) preparados na ausência e na presença de água na solução de polimerização e de filmes preparados em diferentes potenciais de crescimento. Nestes estudos as polimerizações dos filmes ocorreram até atingir a carga de 500 mC/cm^2 . A velocidade de varredura usada na ciclagem dos filmes foi de 10 mV/s e o intervalo de potencial ficou compreendido entre 0 e 1,20 V.

2.3.4 Caracterização morfológica dos filmes

A caracterização morfológica dos filmes foi realizada através da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (FEG). Para esta caracterização as amostras foram preparadas eletroquimicamente em uma solução contendo acetonitrila com 0,20 M de hexiltiofeno e 0,10 M de perclorato de lítio (LiClO_4) com diferentes potenciais de crescimento, variando de 1,40 a 1,90 V (vs. Ag) e diferentes concentrações de água adicionada na solução eletrolítica, variando de 0 a 400 ppm. No preparo das amostras foi utilizado eletrodo de trabalho com área útil de $0,40 \text{ cm}^2$. O contato entre as amostras e o porta amostras foi obtido utilizando tinta prata e o revestimento das amostras foi obtido com a deposição de ouro.

2.3.5 Medidas magnéticas

2.3.5.1 Magnetometria

Medidas de magnetização são realizadas basicamente por métodos indutivos, através da força ou do deslocamento quando um material magnetizado é submetido a um gradiente de campo magnético e através da variação de alguma propriedade intrínseca do material tal como efeito Hall, magnetorresistência e magneto-ótica, etc.

No estudo das propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno), as informações magnéticas foram obtidas através de um magnetômetro de extração com sensor SQUID (Superconductor Quantum Interference Device). Este dispositivo é um dos mais sensíveis para medidas de pequenas variações de fluxo magnético (10^{-8} emu). O

princípio de operação do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado [122]. Experimentalmente, o efeito Josephson se caracteriza por uma corrente crítica, abaixo da qual uma barreira de potencial, ou junção, é supercondutora. No estado supercondutor o circuito apresenta resistência nula, conseqüentemente, mesmo quando polarizado por uma corrente elétrica a tensão nos seus terminais é nula. Para um valor de corrente superior à corrente crítica, a junção transita para o estado normal, e é detectado um nível de tensão não nulo. No SQUID, sua corrente crítica I_c é função do fluxo magnético aplicado, apresentando uma periodicidade equivalente ao quantum de fluxo $h/2e$, onde h é a constante de Planck e “ e ” é a carga do elétron. A medida da variação da corrente crítica permite determinar a variação do fluxo que atravessa o dispositivo com alta resolução. Desta maneira, estes dispositivos podem ser entendidos como conversores de extrema sensibilidade, de variação de fluxo magnético em variação de corrente crítica, que são aplicadas e detectadas.

O SQUID, figura 35, é formado por dois anéis supercondutores interrompidos por uma junção Josephson. O magnetômetro é acoplado indutivamente a um circuito

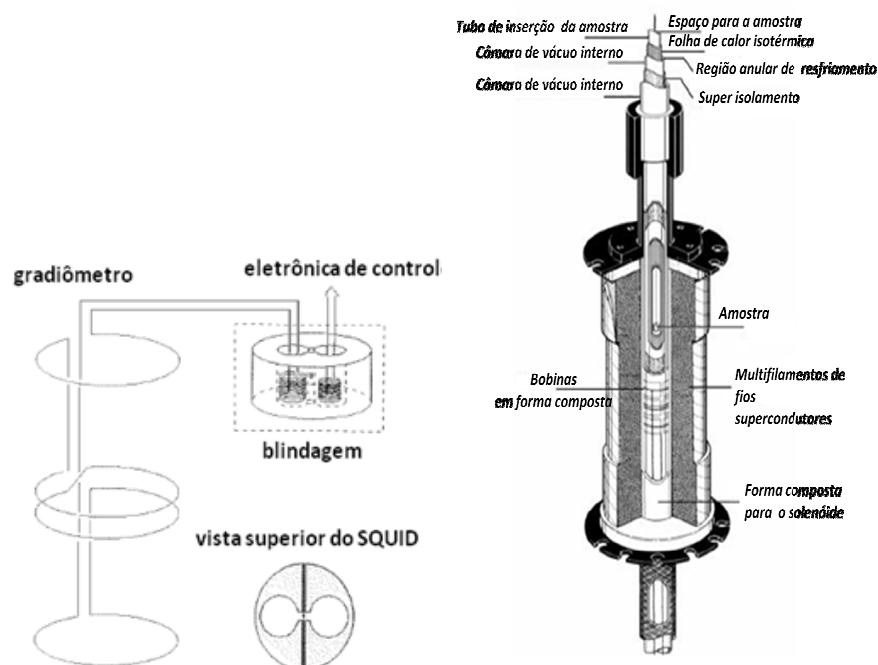


Figura 35: Desenho esquemático do magnetômetro SQUID MPMS, gradímetro e bobinas de detecção supercondutoras.

ressonante e, quando há uma variação no fluxo magnético que atravessa o SQUID, a impedância deste circuito se modifica, o que é detectado por uma eletrônica de controle.

Devido à sua elevada sensibilidade, o SQUID não é utilizado para monitorar diretamente o campo magnético, sendo envolto em uma blindagem supercondutora, de forma a ser isolado de qualquer campo magnético externo. O campo magnético de interesse é mantido por uma bobina de detecção feita de fio supercondutor, ligado em série a outra bobina supercondutora, por sua vez magneticamente acoplada ao SQUID. Esse conjunto de bobinas é chamado transformador de fluxo.

2.3.5.2 Caracterização magnética das amostras

A caracterização magnética das amostras estudadas foi obtida através de um magnetômetro de extração com sensor SQUID. As amostras foram caracterizadas em função do campo magnético aplicado, variando de -50 a 50 kOe, e em função da temperatura, variando de 5 a 300 K. Em todas as medidas as amostras foram colocadas no equipamento em 300 K. O resfriamento das amostras, até a temperatura de 5 K, foi realizado a uma taxa máxima de $2,0$ K/min. Para as medidas de magnetização em função do campo foram realizadas, para cada medida, três varreduras. Este procedimento fez com que a barra de erro associado a cada medida fosse menor que o tamanho do símbolo.

Nas medidas magnéticas em função da temperatura foi empregado o procedimento ZFC/FC (magnetização resfriando sem campo/com campo). Neste procedimento a amostra inicialmente na temperatura ambiente é resfriada sem campo magnético aplicado até baixas temperaturas (ZFC) em seguida é aplicado um campo magnético medindo-se a magnetização em função da temperatura. Mantendo o campo magnético aplicado na amostra, mede-se a magnetização para intervalos determinados de decréscimo de temperatura (FC).

O procedimento ZFC e FC foi empregado na caracterização magnética das amostras para verificar possíveis irreversibilidades nas curvas de magnetização. Neste procedimento foram utilizados campos magnéticos aplicados de 100 e 1000 Oe e os dados foram coletados a uma taxa de $2,0$ K/min.

Também foi utilizado o procedimento de termorremanência (magnetização espontânea). Neste procedimento a amostra é resfriada sem aplicação do campo magnético. Em baixas temperaturas é aplicado um campo magnético suficiente para saturar a amostra durante um intervalo de tempo, em seguida o campo magnético é retirado e a partir de então se mede a magnetização remanente em função da temperatura.

Este procedimento é importante na caracterização magnéticas das amostras estudadas, uma vez que mostra a existência da interação entre os momentos magnéticos.

Nas caracterizações magnéticas, as amostras prensadas isostaticamente na forma de pastilhas foram colocadas em canudos plásticos e fixadas com linha de algodão, figura 36a. Para as medidas das amostras no estado pó foi utilizado como porta amostra cápsulas de gelatina, figura 36b.

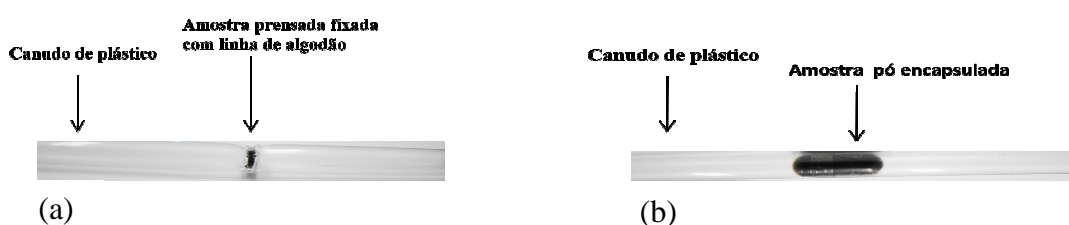


Figura 36: (a) Porta amostra de plástico utilizado como suporte das amostras prensadas e (b) para as amostras no estado pó.

Após as medidas magnéticas as amostras foram guardadas em um recipiente de baixa pressão, 10^{-1} bar figura 37, com o objetivo de reduzir possíveis processos de degradação das amostras pela ação das condições ambientais.



Figura 37: Recipiente com baixa pressão, 10^{-1} bar utilizado para guardar amostras de poli(3-hexiltiofeno).

2.4 Equipamentos utilizados

A polimerização e a caracterização dos filmes de poli(3-hexiltiofeno) ocorreram em um potenciostato/galvanostato da PAR modelo 283, figura 38, acoplado em um computador, cuja interface ocorreu através do Software 270 da PARC.



Figura 38: Potenciostato/galvanostato utilizado na polimerização e caracterização das amostras de poli(3-hexiltiofeno).

As análises de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura ZEISS modelo Supra 35, figura 39.



Figura 39: Potenciostato/galvanostato utilizado na polimerização e caracterização das amostras de poli(3-hexiltiofeno).

As medidas magnéticas foram obtidas através de um magnetômetro de extração com sensor SQUID modelo MPMS-5S, figura 40, operando em campos magnéticos de até 50 kOe e temperaturas de 5 a 300 K. Neste equipamento, o momento magnético das amostras pode ser determinado com uma sensibilidade de $10^{-8}emu$.



Figura 40: Magnetômetro SQUID completo, incluindo gabinete do *dewar*, *dewar*, controlador geral, fonte do magneto supercondutor, controlador de temperatura, unidade de potência, unidade de controle de fluxo de gás do magneto, microcomputador e monitor.

CAPÍTULO III

3 Resultados

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos ao longo do desenvolvimento desta pesquisa. Será analisada a influência das variáveis de preparação, tais como potencial de crescimento e de redução, pressão utilizada no preparo das amostras e concentração de água na solução de síntese, nas propriedades eletroquímicas e magnéticas do poli(3-hexiltiofeno).

3.1 Magnetismo em Poli(3-hexiltiofeno)

Com o objetivo de estudar as propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno), foram realizadas medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado e da temperatura.

Inicialmente, apresentaremos os resultados obtidos com a amostra preparada no estado pó e em seguida faremos uma comparação com os resultados obtidos com a amostra prensada sintetizada nas mesmas condições da amostra pó. A amostra pó foi sintetizada eletroquimicamente a 298 K, utilizando um potencial constante de 1,60 V (vs Ag) em acetonitrila com adição de 200 ppm de água, 0,20 M de 3-hexiltiofeno e 0,10 M de perclorato de lítio (LiClO_4). A eletrodeposição ocorreu na câmara seca saturada com argônio e a carga máxima da amostra foi 40 C/cm^2 . Após a síntese, a amostra foi lavada com a solução eletrolítica para a remoção de oligômeros solúveis e colocada em uma solução contendo acetonitrila com 0,10 M de LiClO_4 . Em seguida, a amostra no estado oxidado foi reduzida até que se obtivesse o potencial de circuito aberto de 0,80 V. Após a síntese, uma massa de 18,7 mg de amostra, no estado pó, foi encapsulada em um porta amostra de gelatina, utilizado em medicamentos. Em seguida, foram realizadas medidas magnéticas utilizando um magnetômetro SQUID.

A figura 41 apresenta a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K para a amostra no estado pó. Analisando a curva, pode-se observar uma contribuição diamagnética, que é evidenciada pela inclinação negativa da curva de

magnetização em função do campo magnético aplicado. Esta contribuição magnética é melhor evidenciada em altas temperaturas. A suscetibilidade diamagnética foi obtida por meio do ajuste linear em altos campos magnéticos. O valor observado, subtraindo a contribuição diamagnética do porta amostra de gelatina $-1,8 \times 10^{-7} \text{ emug}^{-1} \text{Oe}^{-1}$, foi de $-1,7 \times 10^{-7} \text{ emug}^{-1} \text{Oe}^{-1}$. Medidas de magnetização em função do campo aplicado no porta amostra de gelatina não mostram contribuições paramagnéticas ou ferromagnéticas.

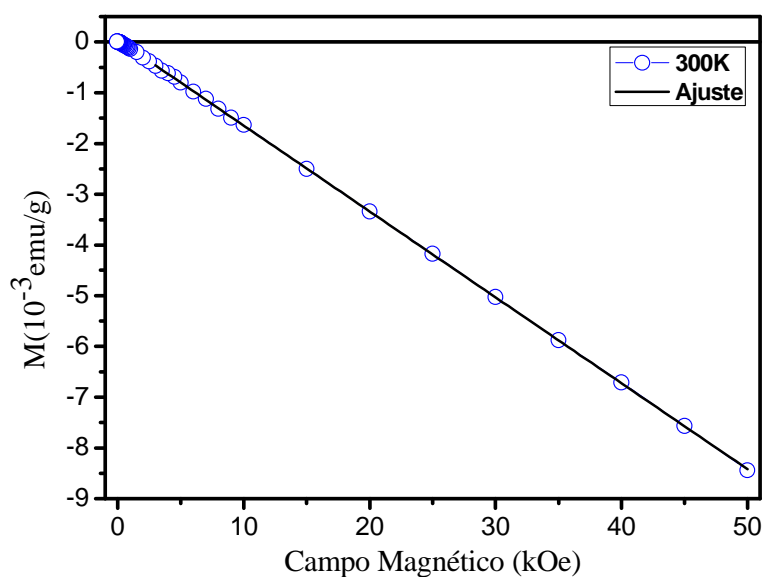


Figura 41: Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) no estado pó dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. A linha sólida representa o ajuste linear para a obtenção da contribuição diamagnética segundo a expressão

$$M = \chi_D H. \text{ A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.}$$

Na figura 42 temos a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado, sem a contribuição diamagnética, onde é observada uma magnetização de saturação em torno de $4,6 \times 10^{-4} \text{ emu/g}$. Entretanto, como pode ser observado no quadro inserido na figura, não são observados valores significativos de magnetização remanente e campo coercivo.

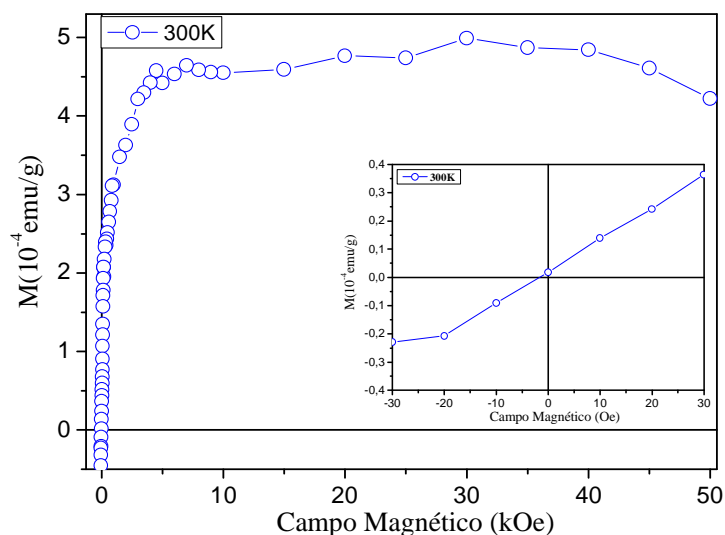


Figura 42: Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) no estado pó dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. No quadro inserido na figura, detalhes da curva de magnetização. Na curva a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

Na curva de magnetização em função do campo magnético em 5 K (figura 43), é observada uma contribuição paramagnética. Esta contribuição cresce com o aumento do campo magnético aplicado até o valor de aproximadamente 35 kOe. No entanto, para campos magnéticos maiores, a contribuição diamagnética torna-se relevante, levando a um decréscimo na magnetização.

Na figura 44, temos a curva de magnetização em função do campo magnético em 5 K sem a contribuição diamagnética. Na curva é possível observar a contribuição paramagnética assim como a magnetização remanente e o campo coercivo.

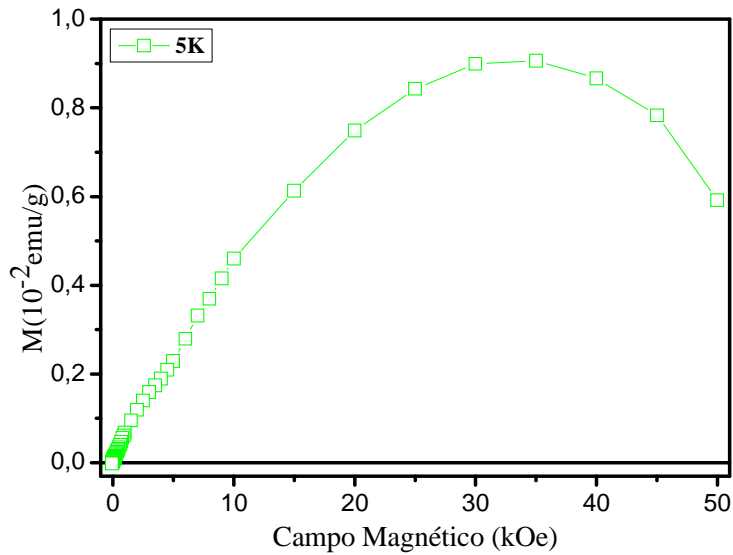


Figura 43: Magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) no estado pó dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

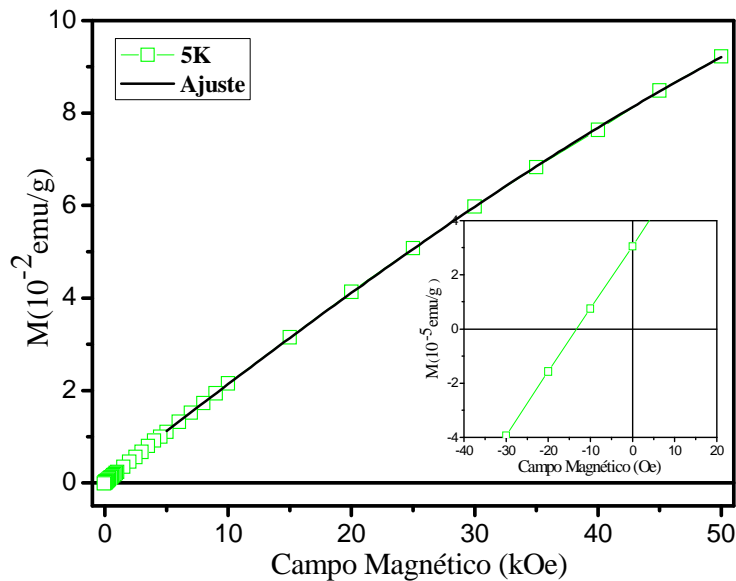


Figura 44: Magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) no estado pó dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. Em 5 K, a linha sólida representa o ajuste com a expressão $M(H) = M_{Sat.Par.} \tanh(\alpha H) + M_{Sat.Fer.}$ para $H \geq 5kOe$. No quadro inserido na figura, detalhes da curva de magnetização. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

Na figura 44, a linha continua na curva de magnetização, obtida em 5 K, representa o ajuste realizado para campo acima de 5 kOe. A equação para o ajuste pode ser obtida através da equação de magnetização dada por:

$$M = Ng\mu_B JB_J(\alpha H) \quad 3.1$$

onde $\alpha = Jg\mu_B/\kappa_B T$, H é o campo magnético aplicado na amostra e

$$B_J = \left[\left(1 + \frac{1}{2J} \right) \coth \left[\left(1 + \frac{1}{2J} \right) \alpha H \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{\alpha H}{2J} \right) \right] \quad 3.2$$

representa a função de Brillouin. Para sistemas magnéticos onde $J = 1/2$ e $g = 2$ temos

$$\alpha = \mu_B/\kappa_B T \quad 3.3a$$

$$B_{1/2} = 2 \coth(2\alpha H) - \coth(\alpha H) = \tanh(\alpha H). \quad 3.3b$$

A equação 3.1 pode ser rescrita como

$$M = M_{Sat.Par.} \tanh(\alpha H). \quad 3.4$$

A equação 3.4 representa a magnetização da amostra em baixas temperaturas para campos magnéticos maiores que 5 kOe, onde $M_{Sat.Par.}$ representa a magnetização de saturação da fase paramagnética. Para o sistema estudado nesta tese, utilizou-se uma aproximação da equação 3.4, e foi adicionado um termo para descrever a magnetização de saturação da fase ferromagnética em 300 K das amostras, $M_{Sat.Fer.}$. A equação final obtida é escrita como:

$$M(H) = M_{Sat.Par.} \tanh(\alpha H) + M_{Sat.Fer.} \quad 3.5$$

A tabela 3 apresenta os valores obtidos da magnetização de saturação ($M_{Sat.Fer.}$) da fase ferromagnética em 300 K e os valores obtidos com o ajuste dado pela equação 3.5.

Tabela 3: Valores de $M_{sat.Fer.}$, obtido da curva de 300 K; $M_{sat.Par.}$ e α , obtidos através do ajuste em 5 K dado pela equação 3.5. O erro associado a $M_{sat.Par.}$ e a $M_{sat.Fer.}$ em 5K foi de $\pm 10^{-4} emu/g$ e para a $M_{sat.Fer.}$ em 300 K $\pm 10^{-6} emu/g$. O erro associado à suscetibilidade diamagnética foi de $\pm 10^{-10} emug^{-1}Oe^{-1}$

$T(K)$	$M_{sat.Fer.}$ (emu/g)	$M_{sat.Par.}$ (emu/g)	χ_D ($emug^{-1}Oe^{-1}$)	α (Oe^{-1})
5	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,65 \times 10^{-1}$	-	$1,46 \times 10^{-5}$
300	$2,4 \times 10^{-4}$	-	$-1,7 \times 10^{-7}$	-

O valor de α , equação 3.3a, obtido pelo ajuste numérico foi de $(1,46 \times 10^{-5} \pm 10^{-7})Oe^{-1}$ e, portanto, o valor do momento magnético em função do magneton de Bohr pode ser encontrado, que é igual $\mu = 1,08\mu_B$. Com os dados obtidos com o ajuste proposto pela equação 3.5, podemos estimar o número de spins que contribuem para o comportamento paramagnético e ferromagnético da amostra estudada. Considerando o valor obtido da magnetização de saturação para a contribuição ferromagnética em 300 K de $2,4 \times 10^{-4} emu/g$ e dividindo-o pelo magneton de Bohr ($\mu_B = 9,27 \times 10^{-21} ergG^{-1}$), encontramos o valor de $2,59 \times 10^{16} spin/g$ e em 5 K o valor encontrado para a magnetização de saturação ferromagnética foi de $1,0 \times 10^{-3} emu/g$ e, portanto, uma contribuição de $1,1 \times 10^{17} spin/g$. Para a magnetização de saturação da contribuição paramagnética o valor obtido foi de $1,65 \times 10^{-1} emu/g$ e, portanto, uma contribuição de $1,78 \times 10^{19} spin/g$.

A dependência da contribuição ferromagnética, em função da temperatura, pode ser observada na figura 45 na qual temos a medida da magnetização espontânea em função da temperatura. Nesta medida, a amostra foi resfriada de 300 a 5 K na

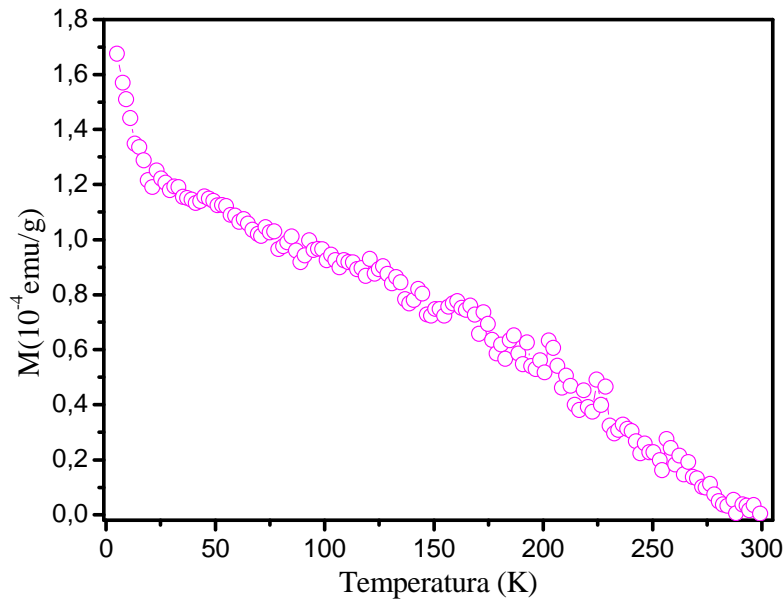


Figura 45: Magnetização espontânea em função da temperatura para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) no estado pó dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. A amostra foi resfriada de 300 a 5 K sem aplicação de um campo magnético. Em 5 K um campo magnético de 50 kOe foi aplicado por 10 minutos e removido. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

ausência de campo magnético. Em 5 K um campo magnético de 5 kOe foi aplicado por 10 minutos e então removido. Em seguida os dados foram coletados a taxa de variação de 2K/min. Os resultados obtidos mostram o comportamento ferromagnético da amostra e sua dependência com a temperatura. À medida que a temperatura aumenta, a magnetização decresce devido à contribuição da energia térmica que contribui para a agitação térmica dos momentos magnéticos.

A dependência da suscetibilidade magnética com temperatura é mostrada na figura 46. Nas curvas foi subtraída a contribuição diamagnética. Para verificar qualitativamente o acordo da suscetibilidade dependente da temperatura com a lei de Curie-Weiss a seguinte equação foi ajustada aos dados experimentais:

$$\chi(T) = \chi_0 + \frac{C}{T-\theta} \quad 3.6$$

Na expressão temos dois termos: χ_0 , o termo representando a contribuição ferromagnética, e o segundo termo representando a lei de Curie-Weiss. Neste termo, C

representando a constante de Curie e θ a temperatura de Curie. Na equação de 3.6 a constante de Curie é dada por

$$C = \frac{Ng^2\mu_B^2J(J+1)}{3k_B} \quad 3.7$$

onde $g = 2$ e $J = 1/2$. Nesta equação, N representa o número de momentos magnéticos que contribuem para a fase paramagnética.

Na figura 46, a linha contínua representa o ajuste obtido com a equação 3.6, o valor encontrado para o primeiro termo da equação de $\chi_0 = (7,37 \times 10^{-7} \pm 10^{-9})emug^{-1}Oe^{-1}$, e para o segundo termo da equação o valor obtido para a constante de Curie foi de $C = (1,33 \times 10^{-5} \pm 10^{-7})emug^{-1}K$, e para a temperatura de Curie $\theta = (-2,16 \pm 0,03)K$.

O valor negativo obtido para a temperatura de Curie, $\theta = -2,16K$, é um indicativo de que na amostra momentos magnéticos estão interagindo em uma configuração antiferromagnética. Entretanto, o pequeno valor da temperatura de Curie revela que esta interação é muito fraca.

Com o valor da constante de Curie de $C = 1,33 \times 10^{-5}emug^{-1}K$, obtemos o valor de $2,13 \times 10^{19} spin/g$ que contribuem para a fase paramagnética. Comparando este valor com o valor obtido com o ajuste dado pela equação 3.5, $1,78 \times 10^{19} spin/g$, observamos um acordo razoável. Para a contribuição ferromagnética, χ_0 , podemos obter o número de momentos magnéticos que contribuem para esta fase por meio da equação

$$N = \frac{\chi_0 H}{\mu_B} \quad 3.8$$

onde H é o campo magnético aplicado na amostra e μ_B é o magneton de Bohr. Para $H = 100 Oe$ obtemos $0,80 \times 10^{16} spin/g$ e para o mesmo campo magnético aplicado obtemos, da curva de magnetização em função do campo magnético aplicado em $300 K$, o valor de $1,00 \times 10^{16} spin/g$. Comparando os valores obtidos observamos um razoável acordo entre as duas medidas.

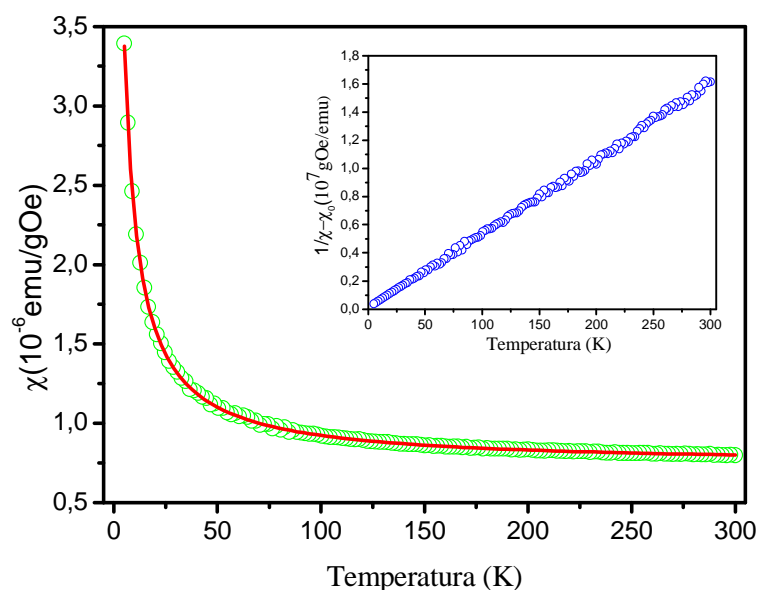


Figura 46: (a) Curva de magnetização em função da temperatura (ZFC), para um campo magnético aplicado de 100 Oe . A linha contínua representa o ajuste obtido com a lei de Curie-Weiss. (b) Inverso da suscetibilidade, sem contribuição linear, em função da temperatura. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

O comportamento tipo Curie-Weiss, descrito pelo sistema estudado, também pode ser observado no quadro inserido na figura 46, que mostra o inverso da suscetibilidade em função da temperatura.

Os estudos realizados por Correa e Nascimento *et al.* [120, 121] em amostras de poli(3-metiltiofeno), mostraram que a pressão aplicada no preparo das amostras afeta seu comportamento magnético. Segundo estes autores, o aumento da pressão é necessário para que se possa fazer a conexão entre as porções magnéticas do polímero. As estruturas tornam-se mais condensadas, estabelecendo um caminho tridimensional para a ordem magnética. Com base nestes resultados foi sintetizada uma nova amostra nas mesmas condições de síntese da amostra no estado pó, medida anteriormente. No entanto, para esta medida, a amostra foi prensada isostaticamente com uma pressão de 570 bar. A massa da amostra prensada obtida foi de aproximadamente 15,0 mg.

A figura 47 apresenta as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 e 300 K para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) prensadas isostaticamente com 570 bar. A figura 47a mostra as curvas completas e a figura 47b

mostra a porção central dos ciclos magnéticos. Na curva de 300 K é observada a contribuição ferromagnética através da histerese e a contribuição diamagnética, representada pela inclinação negativa da curva que se torna importante para campos magnéticos maiores que 1000 Oe. A contribuição diamagnética foi obtida pelo ajuste linear, linha contínua na curva de alta temperatura. O valor obtido para esta contribuição magnética foi de $\chi_D = -7,6 \times 10^{-7} \text{ emug}^{-1} \text{ Oe}^{-1}$. Como pode ser observada pela inclinação positiva da curva de magnetização em 5 K a contribuição diamagnética é suprimida pelas contribuições paramagnética e ferromagnética.

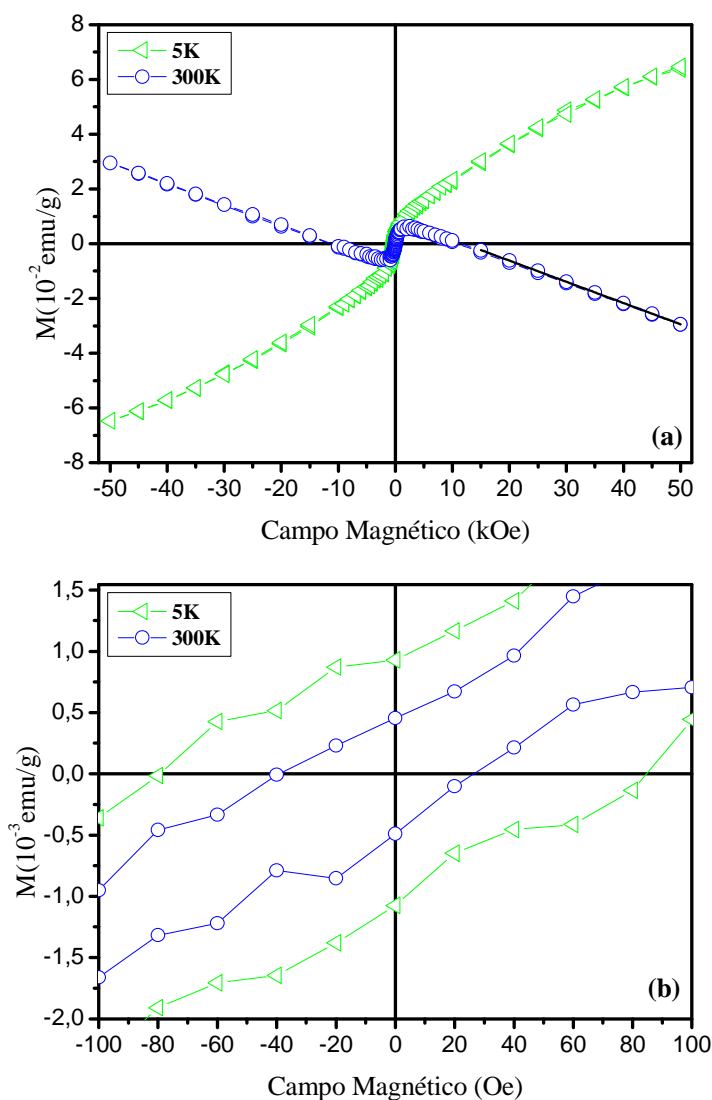


Figura 47: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K (triângulo) e 300 K (círculo) para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. (b) Detalhes das curvas. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

Na figura 48, temos as curva de magnetização em função do campo magnético aplicado para a amostra em 5 K (triângulo) e 300 K (círculo). Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. Em 5 K podemos observar na amostra o comportamento ferromagnético sobreposto à contribuição paramagnética, entretanto, em 300 K, é possível observar apenas a contribuição ferromagnética em virtude do pequeno valor da contribuição paramagnética em alta temperatura. Na figura 48b, são mostrados detalhes da curva magnética onde é evidenciado o comportamento ferromagnético da amostra pela histerese.

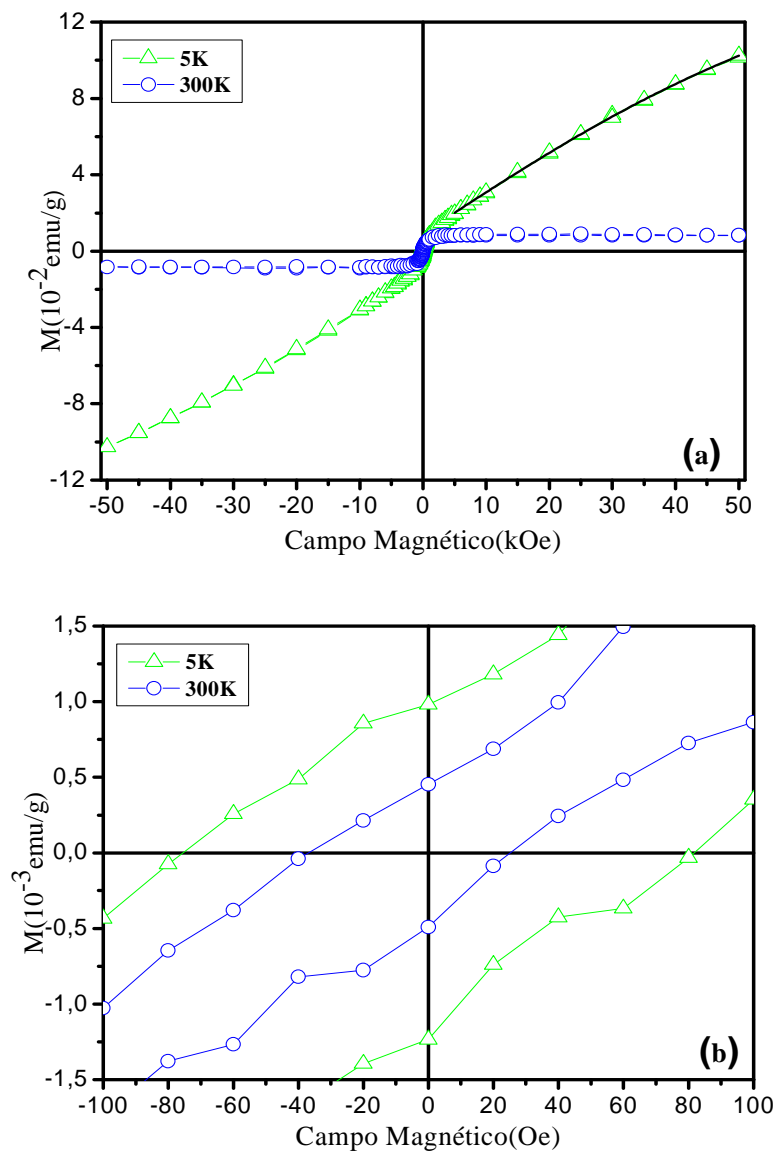


Figura 48: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K (triângulo) e 300 K (círculo) para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. (b) Detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

A tabela 4 apresenta os valores da magnetização remanente (M_{rem}) e do campo coercivo (H_{coer}) para a amostra medida em 5 e em 300 K sem a contribuição diamagnética.

Tabela 4: Valores da magnetização remanente (M_{rem}) e do campo coercivo (H_{coer}) para a amostra medida em 5 e 300 K.

<i>Temperatura</i>	<i>$M_{rem.}$ (emu/g)</i>	<i>$H_{coer.}$ (Oe)</i>
5	$9,4 \times 10^{-4}$	74
300	$4,5 \times 10^{-4}$	35

Podemos observar na tabela 4 que a amostra prensada apresentou uma magnetização remanente e campo coercivo em 300 K. Este resultado mostra que compactando a amostra estabelecem-se novas interações e intensificam-se as já existentes entre os momentos magnéticos, levando a um aumento da magnetização remanente e aparecimento de campo coercivo na amostra.

Na figura 48, na curva em 5 K, foi realizado o ajuste utilizando a equação 3.5, obtida do modelo teórico proposto para a curva $M(H)$. Os valores obtidos pelo modelo são mostrados na tabela 5.

Tabela 5: Valores de $M_{Sat.Fer.}$, obtido da curva de 300 K, $M_{Sat.Par.}$, e α , obtidos através do ajuste em 5 K. O erro associado a $M_{sat.Par.}$ e a $M_{sat.Fer.}$ em 5K foi de $\pm 10^{-4} emu/g$ e para a $M_{sat.Fer.}$ em 300 K $\pm 10^{-6} emu/g$. O erro associado à suscetibilidade diamagnética foi de $\pm 10^{-10} emug^{-1}Oe^{-1}$

<i>T(K)</i>	<i>$M_{sat.Fer.}$ (emu/g)</i>	<i>$M_{sat.Par.}$ (emu/g)</i>	<i>χ_D ($emug^{-1}Oe^{-1}$)</i>	<i>α (Oe^{-1})</i>	<i>Contribuição paramagnética (spin/g)</i>	<i>Contribuição ferromagnética (spin/g)</i>	<i>Momento magnético $\mu(\mu_B)$</i>
	(10^{-3})	(10^{-1})	(10^{-7})	(10^{-5})	(10^{19})	(10^{17})	
5	8,62	1,62	-	1,48	1,75	9,30	1,08
300	8,83	-	-7,6		-	9,52	-

O comportamento ferromagnético da amostra em baixas e em altas temperaturas pode ser observado na figura 49, que apresenta a curva de magnetização espontânea em função da temperatura. Nesta medida, a amostra prensada foi resfriada da temperatura ambiente até 5 K sem a aplicação de campo magnético. Em 5 K um campo magnético de 50 kOe foi aplicado durante 10 minutos e então removido. Os dados foram coletados

umentando a temperatura à taxa de 2 K/min. A curva obtida com os dados da magnetização espontânea foi ajustada segundo a equação: $M(T) = M(0) - bT$ [123]. Desta forma, quando a temperatura é zero, temos o alinhamento de todos os momentos magnéticos; no entanto, à medida que a temperatura aumenta, a magnetização diminui devido à agitação térmica dos momentos. A temperatura crítica obtida com o ajuste foi em torno de 617 K, mostrando que é forte a interação entre os momentos magnéticos.

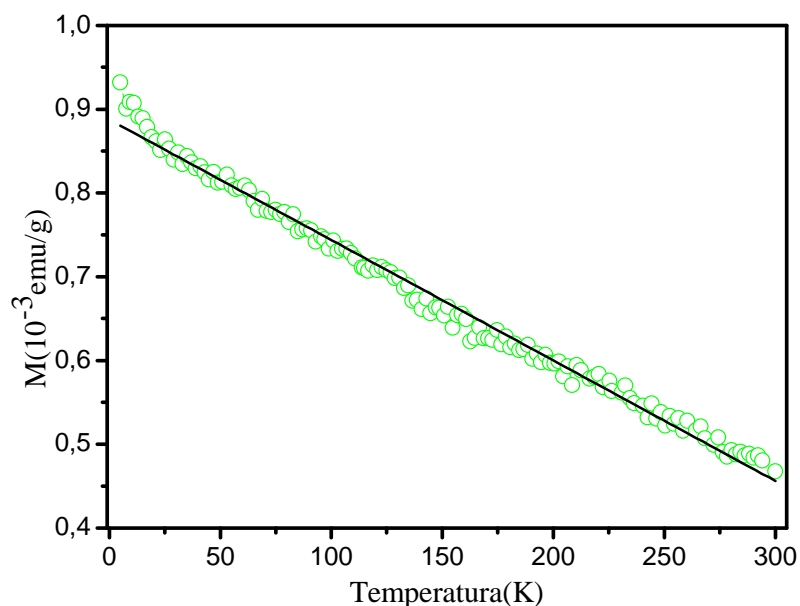


Figura 49: Magnetização espontânea em função da temperatura para a amostra prensada resfriada de 300 a 5 K sem aplicação de um campo magnético. Em 5 K um campo magnético de 50 kOe foi aplicado por 10 minutos e removido. A linha contínua representa o ajuste dado pela equação $M(T) = M(0) - bT$ [123]. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

A figura 50 apresenta as medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado, na faixa de temperatura de 5 até 300 K utilizando diferentes valores de campo magnético aplicado: (a) 100 Oe e (b) 1000 Oe. Nestas medidas foram realizados os procedimentos ZFC e FC com taxa de 2 K/min.

Na figura 50a podemos observar de 5 a 20 K, no procedimento ZFC, um decréscimo da contribuição paramagnética em razão do aumento da energia térmica. Entretanto, próximo a 20 K observamos um aumento da magnetização em função da temperatura. Este mesmo comportamento também foi observado em amostras de poli(3-metiltofeno) [121, 123]. Uma possível interpretação pode estar relacionada a uma contribuição ferromagnética não saturada, pois o procedimento FC apresenta um comportamento irreversível. Em baixas temperaturas, alguns dos momentos magnéticos

que contribuem para o comportamento ferromagnético não estão totalmente alinhados, com o aumento da temperatura há uma maior agitação dos momentos magnéticos possibilitando uma maior orientação com o campo aplicado, resultando no aumento da magnetização com a temperatura. No caso do procedimento FC, o comportamento das

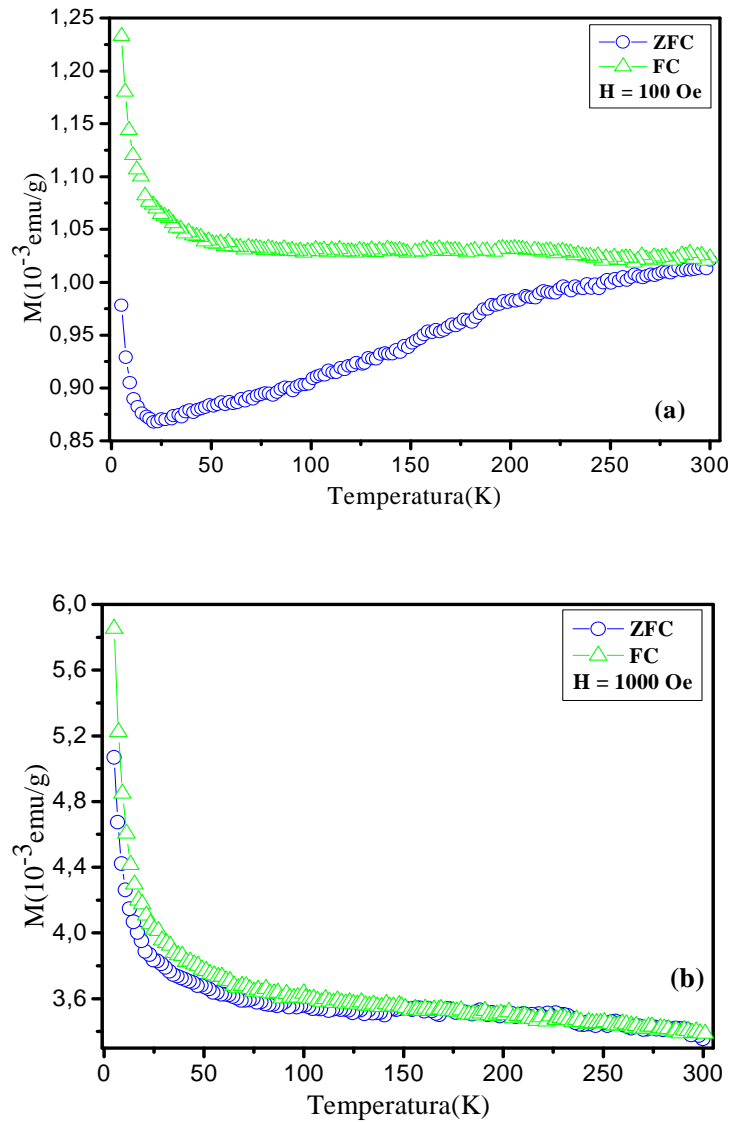


Figura 50: (a) Curva de magnetização em função da temperatura, procedimento ZFC (círculo) e FC (triângulo), para diferentes campos magnéticos aplicado na amostra, (a) 100 Oe e (b) 1000 Oe. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

curvas é diferente, não é observado uma redução da magnetização em função da redução da temperatura. Isto porque em altas temperaturas os momentos magnéticos já

estão totalmente alinhados com o campo magnético aplicado e, portanto, não se observa grandes variações na magnetização.

A influência do campo magnético na curva de magnetização em função da temperatura também pode ser observada na figura 50b, onde não se observa diferenças significativas nas curvas de magnetização em decorrência da maior intensidade do campo magnético aplicado na amostra.

Na amostra pó, assim como na amostra prensada, os resultados obtidos com as curvas de magnetização em função do campo magnético mostraram a existência de uma contribuição ferromagnética no poli(3-hexiltiofeno). O valor da magnetização de saturação obtido para a contribuição ferromagnética para amostra prensada foi de aproximadamente $8,83 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ para $1,6 \times 10^{-2} \text{ g}$ de amostra. Se este valor for comparado à magnetização de saturação do ferro metálico, $217,0 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ em temperatura ambiente, verificaremos que serão necessários apenas $5,7 \times 10^{-7} \text{ g}$ de ferro para obtermos o resultado de $8,83 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ obtido para o polímero. Portanto, qualquer impureza que possa ser introduzida na amostra no processo de preparação tem de ser evitado. Para comprovar a inexistência de contaminantes nas amostras, nós analisamos a seguir o comportamento magnético em função de sua degradação.

3.2 Análise da perda de momentos magnéticos pela degradação do poli(3-hexiltiofeno)

Para verificar a ausência de contaminantes da amostra por materiais magnéticos inorgânicos foi realizado um estudo do comportamento magnético da amostra prensada, em função do tempo de estocagem e tratamento térmico à alta temperatura.

Após a primeira caracterização magnética, a amostra foi estocada em um recipiente aberto onde ficou sujeita à influência do meio ambiente durante 70 dias, para verificar a estabilidade da amostra. Neste intervalo de tempo foram realizadas caracterizações magnéticas da amostra, 30 dias e 70 dias após a primeira medida.

A figura 51 mostra a magnetização em função do campo magnético aplicado na amostra em diferentes tempos de estocagem. Podemos observar que a degradação dos portadores de momentos, polarons, da amostra leva a uma redução na magnetização de saturação, assim como a perda da magnetização remanente e do campo coercivo. Considerando o valor obtido da magnetização de saturação da amostra medida logo após a síntese que foi de $8,83 \times 10^{-3} \text{ emu/g}$ e dividindo-o pelo magneton de Bohr, encontramos o número de $9,52 \times 10^{17} \text{ spin/g}$ que contribuem para o comportamento ferromagnético da amostra em altas temperaturas. Entretanto, após 30 dias, o processo de degradação reduziu esta contribuição para $6,21 \times 10^{17} \text{ spin/g}$, uma redução de 34,8%. Para a medida realizada 70 dias após a primeira, nós obtivemos $4,83 \times 10^{16} \text{ spin/g}$, representado uma redução de 95% da contribuição ferromagnética.

A redução na contribuição magnética observada é consequência da degradação do polímero. Esta degradação ocorre pela reação do defeito carregado, polarons ou bipolarons presentes na rede polimérica, com moléculas de água, oxigênio, ozônio, pela presença de sítios reativos (superoxidação, defeitos e grupos reativos químicos) ou pela exposição do polímero a altas temperaturas [124-129].

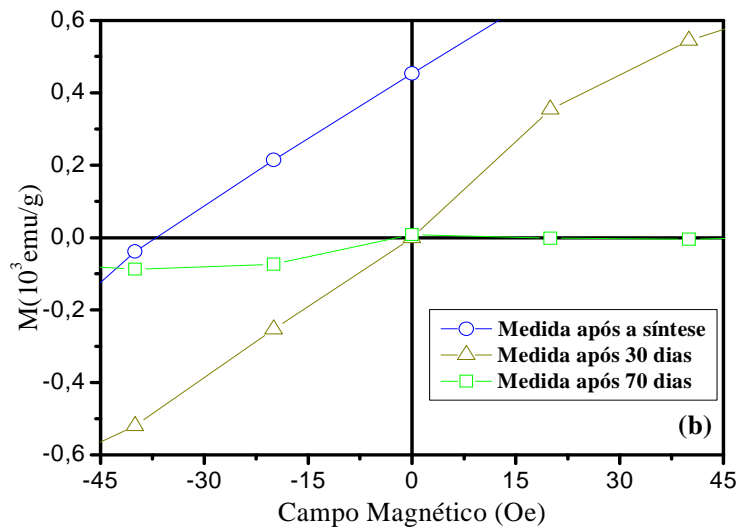
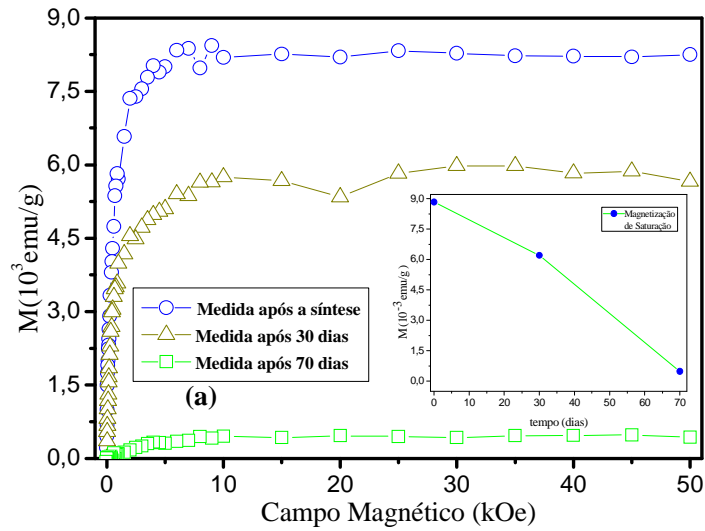


Figura 51: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K, para a amostra de poli(3-hexiltiofeno) prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. A amostra medida logo após a síntese (círculo), 30 dias (triângulo) e 70 dias após a primeira medida (quadrado). (b) Detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

Os resultados obtidos no processo de degradação da amostra em função do tempo podem ser observados na tabela 6.

Tabela 6: Valores da $M_{rem.}$, $H_{coer.}$ e o número de spins que contribuem para a o comportamento ferromagnético, $M_{Sat.Fer.}$, obtida da curva de 300 K. O número de (spin/g) foi obtido dividindo a magnetização de saturação pelo magneton de Bohr. O erro associado a $M_{sat.Par.}$ e a $M_{sat.Fer.}$ em 5K foi de $\pm 10^{-4} emu/g$ e para a $M_{sat.Fer.}$ em 300 K $\pm 10^{-6} emu/g$. O erro associado à suscetibilidade diamagnética foi de $\pm 10^{-10} emug^{-1}Oe^{-1}$

<i>Tempo de estocagem (dias)</i>	<i>$M_{Sat.Fer.}$ (emu/g) (10^{-3})</i>	<i>$M_{rem.}$ (emu/g) (10^{-4})</i>	<i>$H_{coer.}$ (Oe)</i>	<i>χ_D ($emug^{-1}Oe^{-1}$) (10^{-7})</i>	<i>Contribuição ferromagnética (spin/g) (10^{17})</i>
0	8,33	4,53	38	-7,6	9,52
30	5,80	0	0	-7,3	6,21
70	0,43	0		-7,0	0,48

Para estudar a degradação da amostra, em função da temperatura, e sua influência nas propriedades magnéticas, uma nova amostra foi sintetizada. Esta amostra foi preparada com adição de 200 ppm de água na solução eletrolítica e reduzida até 0,80V e prensada com 570 bar. A massa da amostra prensada foi de 15,7 mg. Logo após o preparo da amostra, foi realizada a medida de magnetização em função do campo aplicado em 5 e 300 K. Em seguida, a amostra foi colocada em um recipiente de vidro que foi evacuado e lacrado. Para o tratamento térmico, a amostra foi colocada em um forno a 400 K por 12 horas. Logo após, foram realizados novamente as medidas magnéticas na amostra e os resultados foram comparados com os obtidos antes do procedimento.

A figura 52 mostra a magnetização em função do campo magnético aplicado, respectivamente em 300 e 5 K, para a amostra antes e após o tratamento térmico. Podemos observar que o tratamento térmico levou a degradação da amostra, com perdas da magnetização de saturação, remanente e campo coercivo. Na curva em 5 K, figura 52, foi realizado um ajuste utilizando a equação 3.5, e os valores obtidos são

mostrados na tabela 7. Esta tabela também mostra os valores da magnetização de saturação em 300 K, a magnetização remanente e o campo coercivo. Os dados mostram que houve uma perda de aproximadamente 90 % dos momentos magnéticos que contribuem para o comportamento ferromagnético e 84 % dos momentos que contribuem para o comportamento paramagnético.

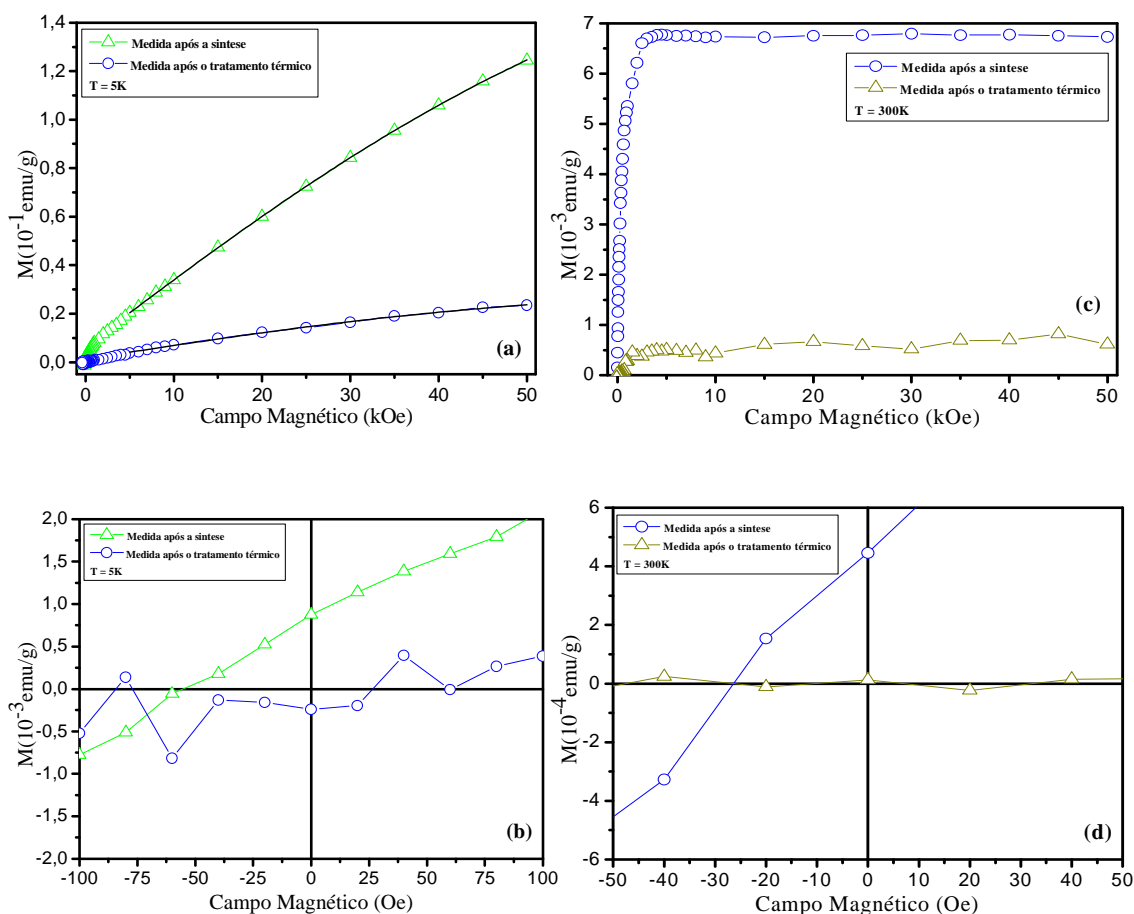


Figura 52: Magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 e 300 K , prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V. (a) Medidas da magnetização após a síntese (triângulo) e após o tratamento térmico de 400 K por 12 horas (círculo). Em (b) detalhes das curvas. Em (c), medida da magnetização em 300 K (círculo) sem o tratamento térmico e (triângulo) com o tratamento térmico. Em (d) detalhes das curvas. As contribuições diamagnéticas de todas as curvas foram subtraídas. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

Tabela 7: Valores da $M_{rem.}$, $H_{coer.}$, número de spins que contribui para o comportamento paramagnético e ferromagnético, $M_{Sat.Fer.}$, obtida da curva de 300 K e $M_{Sat.Par.}$ obtidos da curva de 5 K através do ajuste dado pela equação 3.5. O número de (*spin/g*) que contribuem para o comportamento paramagnético e ferromagnético foram obtidos dividindo a magnetização de saturação pelo magneton de Bohr. O erro associado a $M_{Sat.Par.}$ e a $M_{Sat.Fer.}$ em 5K foi de $\pm 10^{-4} emu/g$ e para a $M_{Sat.Fer.}$ em 300 K $\pm 10^{-6} emu/g$. O erro associado à suscetibilidade diamagnética foi de $\pm 10^{-10} emug^{-1}Oe^{-1}$

$T(K)$	$M_{Sat.Fer.}$ (emu/g) (10^{-3})	$M_{Sat.Par.}$ (emu/g) (10^{-1})	$M_{rem.}$ (emu/g) (10^{-4})	$H_{coer.}$ (Oe)	χ_D ($emug^{-1}Oe^{-1}$) (10^{-7})	Contribuição paramagnética ($spin/g$) (10^{19})	Contribuição ferromagnética ($spin/g$) (10^{17})
5	6,57	1,90	8,80	56	-	2,04	7,10
(trat.térmico)	1,27	0,30	0	0	-	0,32	1,37
300	6,45	-	4,47	27	-1,02	-	6,96
(trat.térmico)	0,64	-	0	0	-1,07	-	0,69

Podemos observar nas tabelas (6 e 7) que a degradação do polímero pelo tratamento térmico ou por sua interação com o meio ambiente não altera significativamente os valores da contribuição diamagnética. Este resultado mostra que o processo de degradação do polímero, nas condições adotadas neste trabalho, atua exclusivamente nos defeitos carregados, pólarons e bipólarons.

A perda de pólarons pela degradação do polímero [124-129], levou a um decréscimo dos momentos magnéticos das amostras. Este resultado é evidência de que as propriedades magnéticas observadas são intrínsecas do polímero, portanto, pode ser descartada a possibilidade de contaminação por partículas ou óxidos ferromagnéticos.

Nas amostras estudadas foram observados diferentes comportamentos magnéticos: diamagnetismo, paramagnetismo e ferromagnetismo. Os momentos magnéticos, presentes nas amostras, foram atribuídos a pólarons (*spin* 1/2) formados na cadeia polimérica através de processos de oxidação ou redução.

A ordem magnética, no sistema polimérico estudado, foi atribuída a uma interação de troca direta entre os spins polarônicos. A interação de troca indireta para este sistema foi descartada, uma vez que não foi observado redução da magnetização da amostra pó para a prensada com 570 bar. A energia e a dinâmica da interação direta são descritas pelo Hamiltoniano de Heisenberg e pode ser observada no apêndice A.

Apesar de a interação dipolar ser responsável pela interação ferromagnética em vários sistemas poliméricos [130-132], a intensidade desta interação é muito fraca e,

portanto, não poderia explicar as interações acima da temperatura ambiente observadas neste trabalho. Portanto, este tipo de interação foi excluído como responsável pela interação do sistema polimérico estudado.

A seguir mostraremos a variação do comportamento magnético das amostras, preparadas em diferentes condições: variações nas concentrações de água na solução eletrolítica, diferentes pressões aplicadas no preparo das pastilhas, diferentes potenciais de crescimento e potenciais de redução.

3.3 Comportamento magnético do poli(3-hexiltiofeno) em função do potencial de redução

Com o objetivo de estudar a influência do estado de oxidação do poli(3-hexiltiofeno) em suas propriedades magnéticas, foram preparadas amostras em diferentes estados de oxidação. O estado de oxidação das amostras foi controlado através do potencial de circuito aberto (V_{ca}) o qual como já foi descrito, é o potencial reversível do polímero.

As amostras de poli(3-hexiltiofeno) foram preparadas eletroquimicamente a 297 K com um potencial de crescimento de 1,60V (vs Ag) em uma célula eletroquímica com acetonitrila contendo 0,20 M do monômero hexiltiofeno, 0,10 M de LiClO_4 e 200 ppm de água. Neste processo, o tempo de deposição foi limitado pelo acúmulo de carga de 40 C/cm^2 . Após a polimerização as amostras, no estado oxidado, foram lavadas com acetonitrila e colocadas em uma célula eletroquímica contendo uma solução de acetonitrila com 0,10 M de LiClO_4 sem adição do monômero. Em seguida as amostras foram reduzidas em diferentes estados de oxidação. Após obter as amostras nos estados de redução desejados, elas foram lavadas com acetonitrila, secas e prensadas isostaticamente com uma pressão de 570 bar em um pastilhador de borracha de silicone. As massas das amostras prensadas foram todas de aproximadamente 15,0 mg. Logo após a prensagem das amostras, foram realizadas as medidas magnéticas.

As figuras 53(a,b) mostram as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K em amostras de poli(3-hexiltiofeno) com diferentes valores de V_{ca} após a redução. Os resultados obtidos com a magnetização de saturação, remanência e campo coercivo, mostram a dependência do comportamento magnético com o estado de oxidação do polímero. O mesmo comportamento é observado em

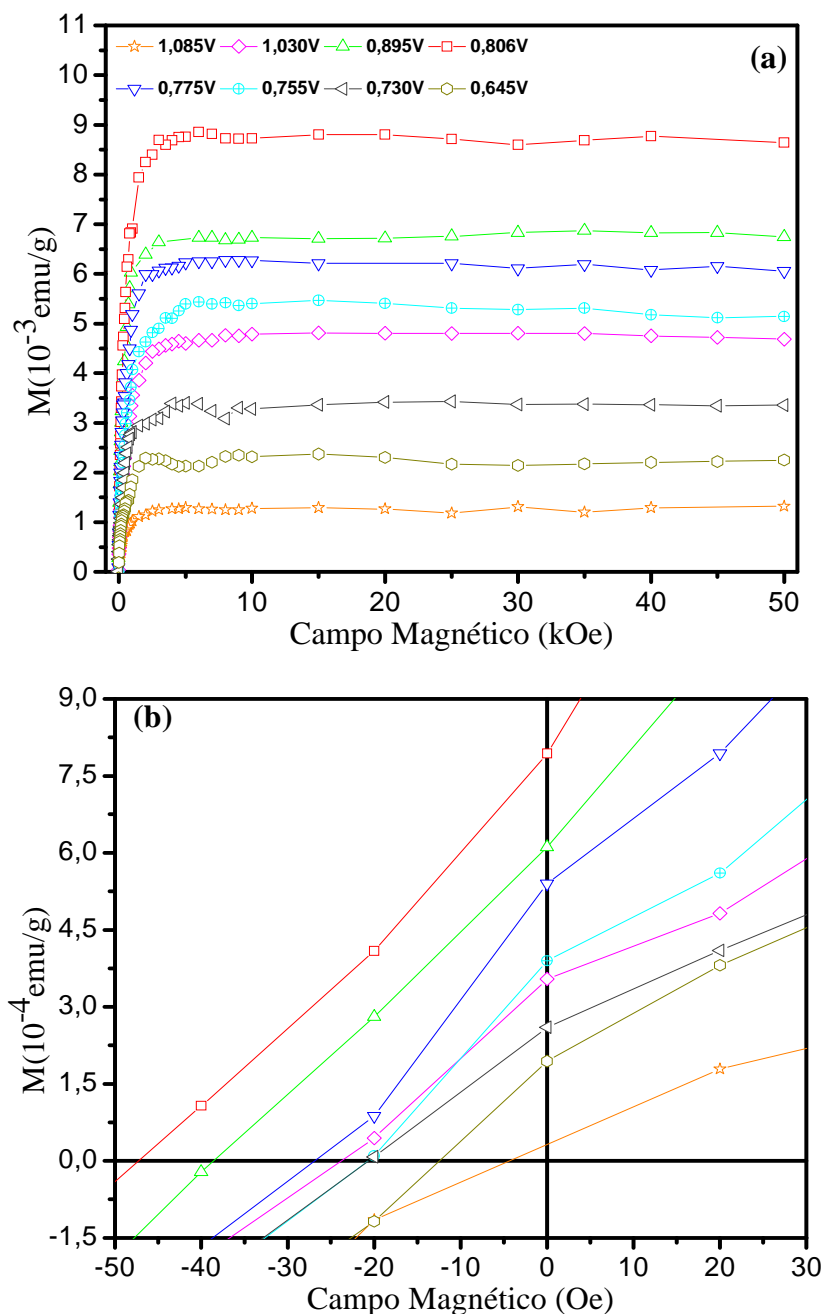


Figura 53: Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno), prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzidas em diferentes potenciais de oxidação. (a) representação da curva completa e (b) detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

baixas temperaturas, como pode ser observado nas figuras 54(a,b) que mostram as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K. Os resultados

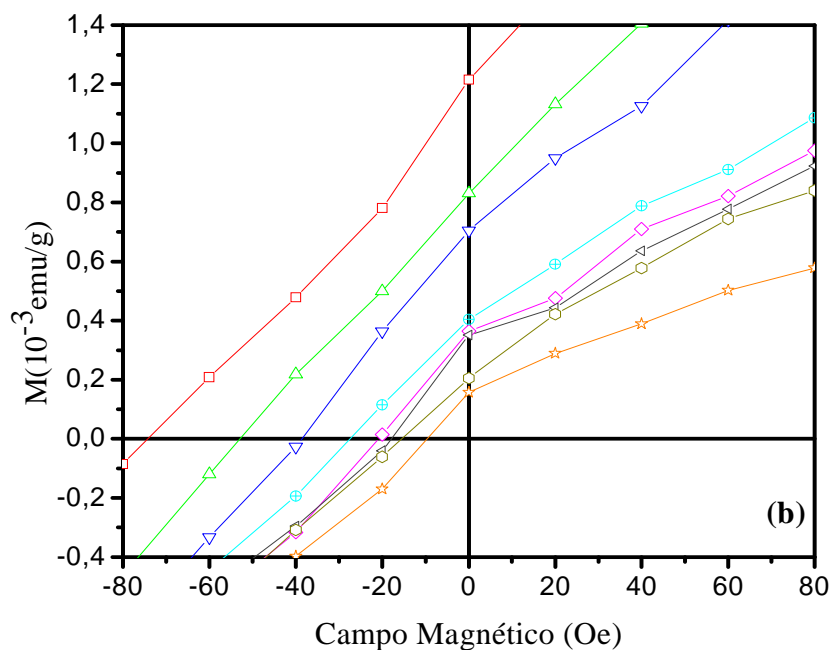
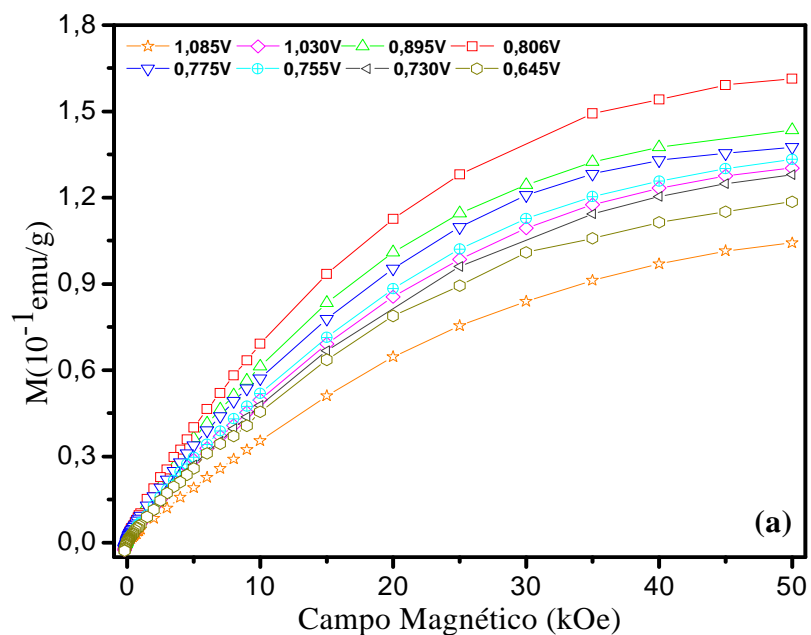


Figura 54: Magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno), prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzidas em diferentes potenciais de oxidação. (a) representação da curva completa e (b) detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

mostram que a contribuição paramagnética, assim como a contribuição ferromagnética e o campo coercivo das amostras são otimizados para o potencial de circuito aberto em torno de 0,806 V. A contribuição ferromagnética em função de V_{ca} , também pode ser observada na figura 55, onde temos a magnetização espontânea em função da

temperatura para as amostras estudadas. Nesta medida, as amostras foram resfriadas de 300 a 5 K sem aplicação de campo magnético. Em 5 K foi aplicado um campo de 50 kOe por 10 minutos e então removido. Os dados foram coletados a uma taxa de 2 K/min.

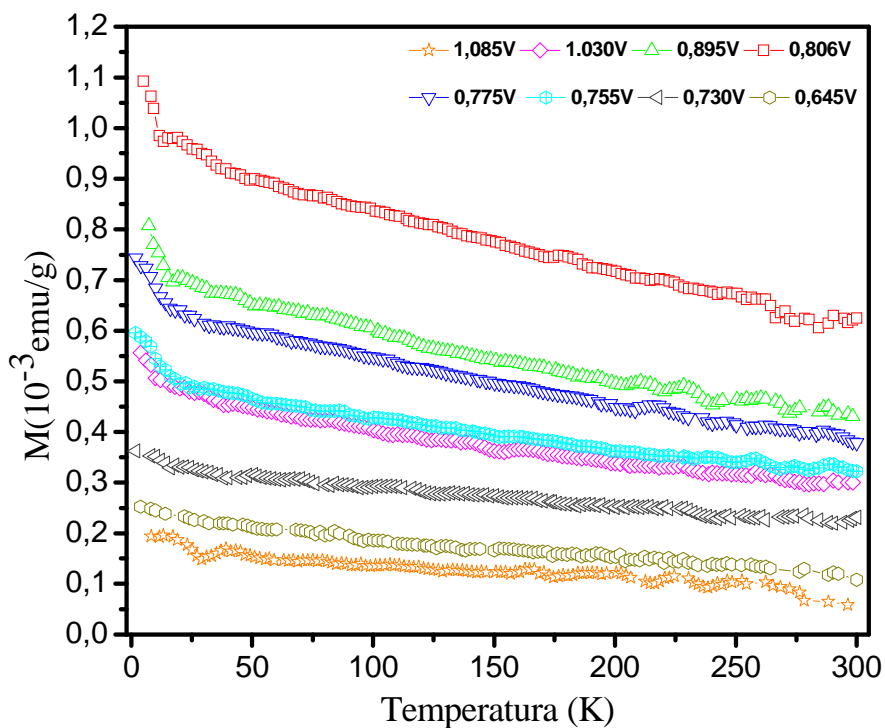


Figura 55: Magnetização espontânea em função da temperatura para as amostras de poli(3-hexiltiofeno), prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzidas em diferentes potenciais de oxidação. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

Os valores obtidos, diretamente das curvas das figuras 53 e 54 e pelo ajuste teórico em 5 K, equação 3.5, são apresentados na tabela 8.

Tabela 8: Dados obtidos com as amostras em diferentes potenciais de oxidação. Os valores da $M_{rem.}$ e $H_{coer.}$ foram obtidos da curva de 5 e 300 K, a $M_{Sat.Fer.}$ foi obtida da curva de 300 K e a $M_{Sat.Par.}$ da curva de 5 K através do ajuste dado pela equação 3.5. O número de ($spin/g$) que contribuem para comportamento paramagnético e ferromagnético foram obtidos dividindo a magnetização de saturação pelo magneton de Bohr. O erro associado a $M_{sat.Par.}$ e a $M_{sat.Fer.}$ em 5K foi de $\pm 10^{-4} emu/g$ e para a $M_{sat.Fer.}$ em 300 K $\pm 10^{-6} emu/g$. O erro associado à suscetibilidade diamagnética foi de $\pm 10^{-10} emug^{-1}Oe^{-1}$

Variação Potencial (V)	Temp. (K)	$M_{Sat.Fer.}$ (emu/g)	$M_{Sat.Par.}$ (emu/g)	$M_{rem.}$ (emu/g)	$H_{coer.}$ (Oe)	χ_D (emug ⁻¹ Oe ⁻¹)	Contribuição paramag. (spin/g)	Contribuição ferromag. (spin/g)
		(10 ⁻³)	(10 ⁻¹)	(10 ⁻⁴)		(10 ⁻⁷)	(10 ¹⁹)	(10 ¹⁷)
0,645	5	4,53	1,21	2,10	15	-	1,30	4,89
	300	2,30	-	1,90	13	-8,60	-	2,48
0,730	5	4,50	1,35	3,50	17	-	1,46	4,85
	300	3,40	-	2,60	20	-8,84	-	3,67
0,755	5	5,63	1,35	4,10	28	-	1,46	6,07
	300	5,40	-	3,90	20	-8,40	-	5,82
0,775	5	7,80	1,37	7,10	39	-	1,48	8,41
	300	6,20	-	5,40	27	-7,90	-	6,69
0,806	5	10,20	1,58	12,10	74	-	1,70	11,00
	300	8,70	-	7,90	47	-7,69	-	9,38
0,895	5	8,82	1,40	8,30	52	-	1,51	9,51
	300	6,75	-	6,10	39	-7,80	-	7,28
1,030	5	5,13	1,34	3,70	20	-	1,44	5,53
	300	4,80	-	3,50	23	-7,5	-	5,18
1,085	5	1,33	1,11	1,50	9	-	1,20	1,43
	300	0,13	-	0,13	4	-8,05	-	0,14

Os valores da tabela 8 podem ser observados na figura 56, onde são mostradas as variações das contribuições magnéticas em função dos estados de oxidação das amostras.

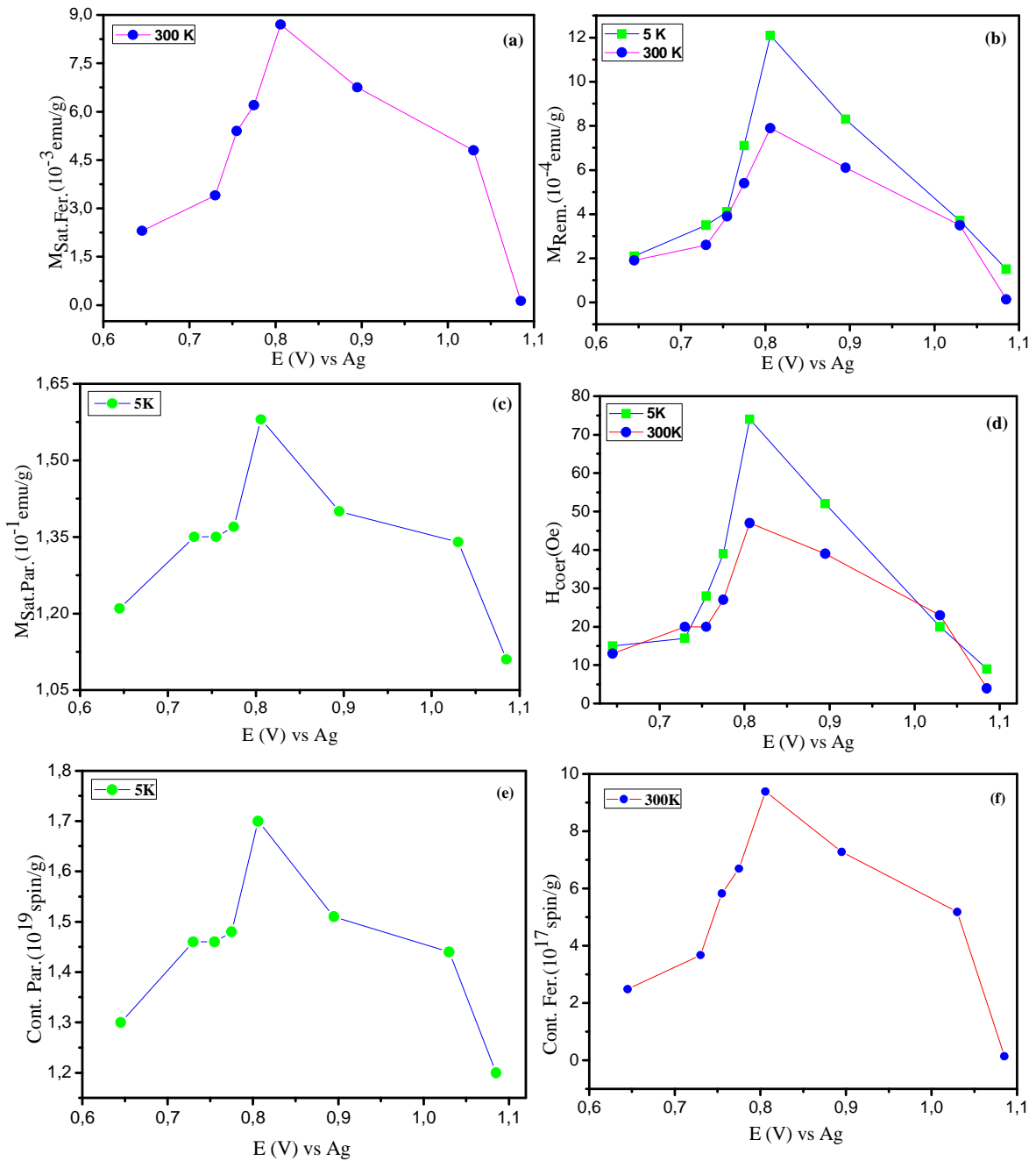


Figura 56: Valores da magnetização de saturação da contribuição ferromagnética (a), magnetização remanente (b) em 5 e 300 K, magnetização de saturação da contribuição paramagnética (c) em 5 K, (d) os campos coercivos, em 5 e 300 K, em (e) o número de momentos magnéticos que contribuem o comportamento paramagnético e em (f) o número de momentos magnéticos que contribuem para o comportamento ferromagnético. Valores obtidos em função do potencial de redução.

Os resultados obtidos com a magnetização em função do campo magnético aplicado mostraram que o poli(3-hexiltiofeno) no estado mais oxidado (1,085 V) apresenta pequenas contribuições ferromagnética e paramagnética. Este resultado era esperado, uma vez que, em politiofenos e derivados, no estado oxidado é favorecido a formação de bipólarons na cadeia polimérica [133, 134]. No entanto, ao levar as amostras oxidadas a um potencial de redução apropriado, através de um circuito externo, elétrons são adicionados na cadeia polimérica. Estes elétrons são introduzidos principalmente nos defeitos conformacionais bipolarônicos fazendo com que ocorra uma redução do número de bipólarons pela transformação em pólarons. Esta transformação de bipólarons em pólarons pela incorporação de um elétron na cadeia polimérica pode ser observada pela maior contribuição no comportamento paramagnético e ferromagnético (figura 56). Estas contribuições magnéticas crescem do potencial 1,085 a 0,806 V, no entanto para valores menores que 0,806 V, é observado uma redução das contribuições magnéticas. Este resultado mostra que para potenciais menores que 0,806 V ocorre uma redução no número de bipólarons na rede polimérica fazendo com que ocorra uma maior tendência de incorporação de elétrons nos defeitos conformacionais pólarons levando a sua redução na rede polimérica.

Outra consequência da variação do estado de redução das amostras pode ser visto na figura 56d. Nesta figura podemos observar variações no campo coercivo em função do estado de redução. No estado oxidado ou no estado reduzido, as amostras apresentam os menores valores de campo coercivo. Isto ocorre, uma vez que no estado oxidado ou reduzido a concentração de pólarons nas amostras é pequeno, o que leva a uma redução dos domínios magnéticos. No entanto, quando o estado de redução das amostras aproxima-se da otimização do estado polarônico, 0,806 V, a maior quantidade de pólarons possibilita a presença de uma maior concentração de domínios magnéticos, elevando o valor do campo coercivo.

Neste estudo podemos observar que o potencial de redução influencia as propriedades magnéticas das amostras. Esta influência ocorre uma vez que a variação no estado de redução da amostra altera a concentração e a estabilidade de pólarons na cadeia polimérica.

3.4 O efeito da pressão sobre as propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno)

Os resultados obtidos com as medidas de magnetização em função do campo aplicado nas amostras no estado pó e prensada mostraram que a pressão, utilizada no preparo das amostras, exerce grande influência nas propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno). Desta forma, foi realizado um estudo das propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno) em função da variação no preparo das amostras.

Para este estudo, as amostras de poli(3-hexiltiofeno) foram preparadas eletroquimicamente a 297 K, a potencial constante de 1,60 V (vs Ag), com 0,20 M de poli(3-hexiltiofeno) em meio de 0,10 M de LiClO₄ em acetonitrila com adição de 200 ppm de água e parcialmente reduzida até 0,800 V. O tempo de deposição das amostras ocorreu até a carga máxima de 40 C cm⁻². Após a polimerização, as amostras obtidas no estado pó foram misturadas e separadas em partes iguais e, em seguida, colocadas em cápsulas de silicone e prensadas isostaticamente em diferentes pressões, 133, 285, 570 e 1000 bar. Para as medidas realizadas na amostra pó, foi utilizada uma cápsula de gelatina como suporte. As massas das amostras no estado pó, assim como as amostras prensadas, foram de aproximadamente 10,0 mg.

A figuras 57(a,b) apresentam as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno) prensadas em diferentes pressões. Em todas as curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A magnetização de saturação da contribuição ferromagnética da amostra prensada com 1000 bar é, aproximadamente, 20 vezes maior quando comparada a amostra pó (0 bar). Este aumento na contribuição ferromagnética está relacionado à uma redução da distância intercadeia que favorece a interação entre os momentos magnéticos, assim como um aumento da interação entre as porções magnéticas dentro do polímero. A influência da pressão também é observada na magnetização remanente e no campo coercivo das amostras. Em ambos os casos a pressão favorece estas contribuições.

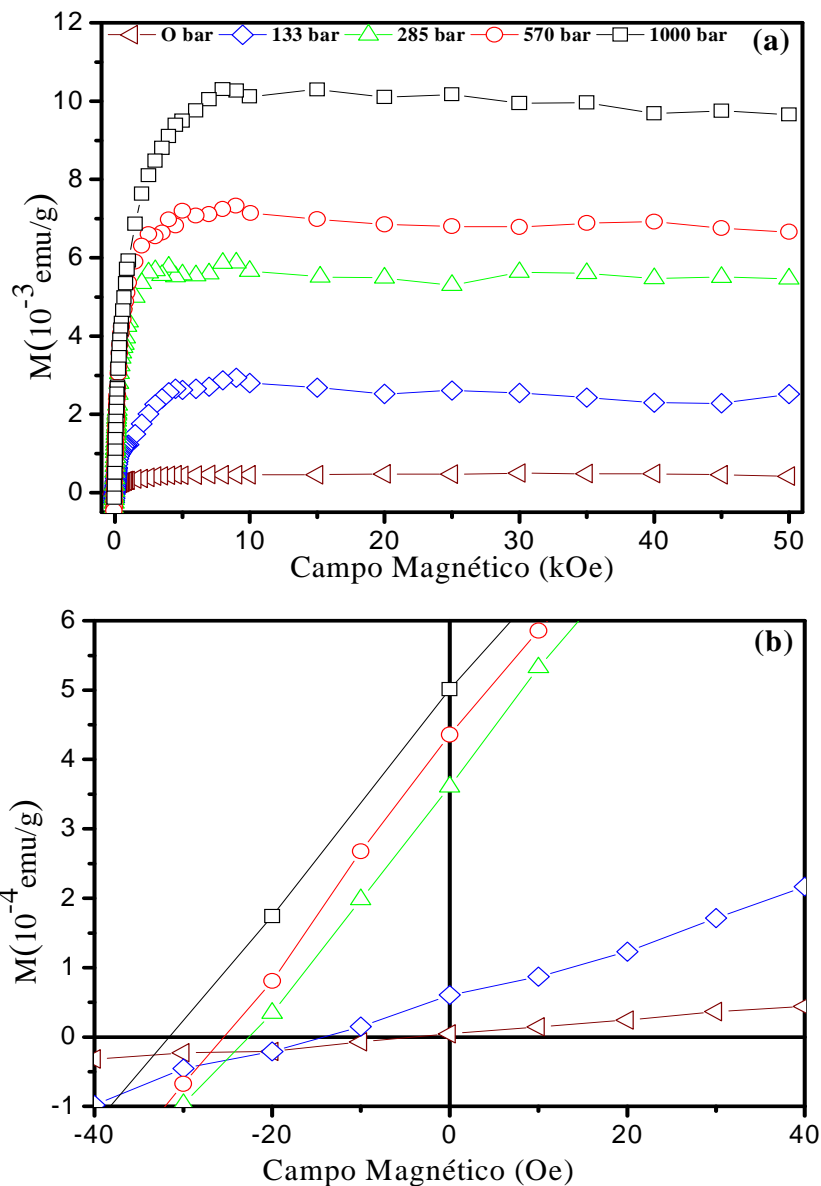


Figura 57: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno), dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzidas a 0,80 V e prensadas em diferentes pressões. (b) Detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

Nas figuras 58(a,b) temos as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K, onde observamos, além da contribuição ferromagnética, a contribuição paramagnética. Assim como em altas temperaturas, a pressão contribui para o comportamento ferromagnético das amostras.

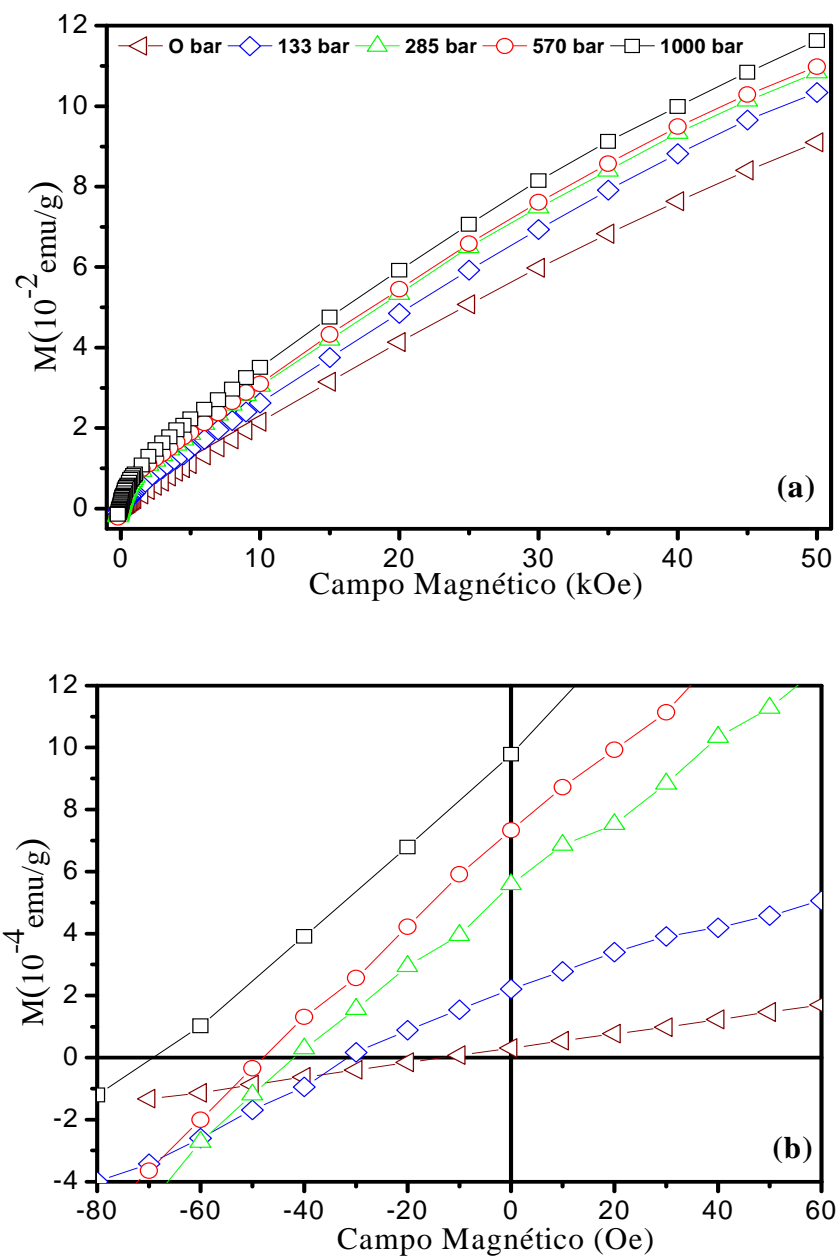


Figura 58: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno), dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzidas a 0.80 V e prensadas em diferentes pressões. (b) Detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

A figura 59 mostra a magnetização espontânea em função da temperatura para as amostras prensadas em diferentes pressões. Nesta medida, as amostras foram resfriadas

de 300 a 5 K sem aplicação de campo magnético. Em 5 K foi aplicado um campo de 50 kOe por 10 minutos e então removido. Os dados foram coletados a uma taxa de 2 K/min. Os resultados obtidos mostram que a magnetização espontânea da amostra

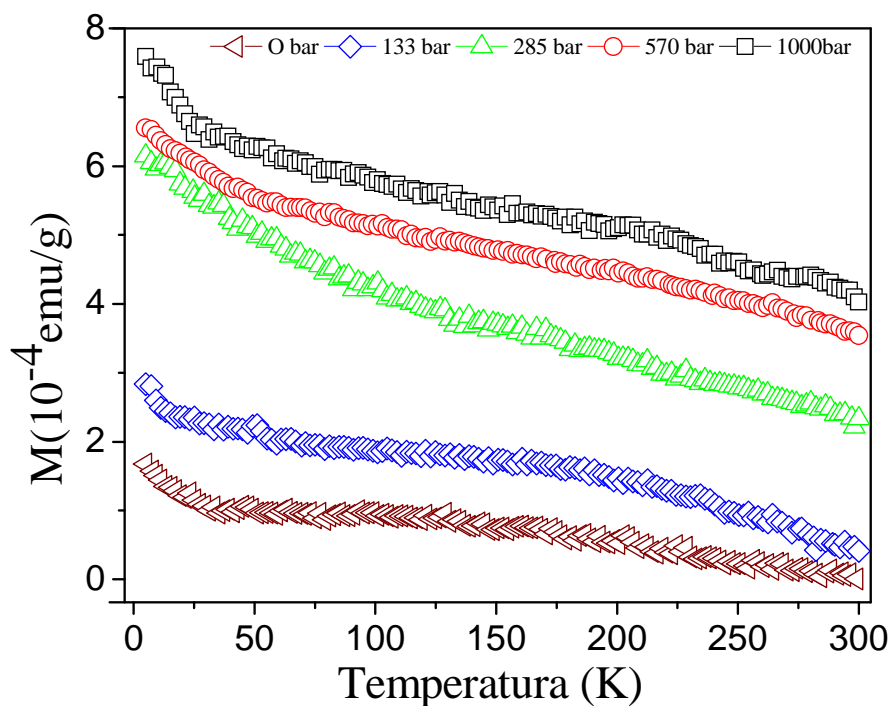


Figura 59: Magnetização espontânea em função da temperatura para amostras de poli(3-hexiltiofeno), dopada com ClO_4^- , parcialmente reduzidas a 0,80 V e prensadas em diferentes pressões. As amostras foram esfriadas até 5K sem campo magnético aplicado. Em 5K foi aplicado 50 kOe por 10 minutos e removido. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

pó é pequena, praticamente nula em altas temperaturas. Isto ocorre porque a interação entre as parcelas que contribuem para a ordem magnética é menor quando comparadas às amostras prensadas.

Os valores obtidos diretamente das curvas mostradas nas figuras 57 e 58 e pelo ajuste teórico em 5 K, equação 3.5, são apresentados na tabela 9.

Tabela 9: Dados das amostras prensadas em diferentes pressões. Os valores da $M_{rem.}$ e H_{coer} , foram obtidos das curvas de 5 e 300 K. $M_{Sat.Fer.}$, obtido da curva de 300 K e $M_{Sat.Par.}$ da curva de 5 K através do ajuste dado pela equação 3.5. O número de ($spin/g$) que contribuem para o comportamento paramagnético e ferromagnético foram obtidos dividindo a magnetização de saturação pelo magneton de Bohr. O erro associado a $M_{sat.Par.}$ e a $M_{sat.Fer.}$ em 5K foi de $\pm 10^{-4} emu/g$ e para a $M_{sat.Fer.}$ em 300 K $\pm 10^{-6} emu/g$. O erro associado à suscetibilidade diamagnética foi de $\pm 10^{-10} emug^{-1}Oe^{-1}$

Varição Pressão (bar)	Temperatura (K)	$M_{Sat.Fer.}$ (emu/g)	$M_{Sat.Par.}$ (emu/g)	$M_{rem.}$ (emu/g)	$H_{coer.}$ (Oe)	χ_D ($emug^{-1}Oe^{-1}$)	Contrib. Paramag. (spin/g)	Contrib. Ferromag. (spin/g)
		(10^{-3})	(10^{-1})	(10^{-4})		(10^{-7})	(10^{19})	(10^{17})
0	5	0,76	1,50	0,30	10	-	1,62	0,82
	300	0,52	-	0	0	-7,72	-	0,56
133	5	3,00	1,52	2,20	30	-	1,64	3,24
	300	2,84	-	0,60	14	-8,40	-	3,06
285	5	6,20	1,53	5,60	41	-	1,65	6,69
	300	5,82	-	3,60	23	-8,44	-	6,28
570	5	6,37	1,60	7,33	47	-	1,73	6,87
	300	7,23	-	4,30	25	-8,38	-	7,80
1000	5	9,24	1,66	9,80	68	-	1,79	9,98
	300	10,26	-	5,00	32	-8,90	-	11,06

Os valores da tabela 9 podem ser observados nas figuras 60 onde temos as variações das contribuições magnéticas em função da pressão.

No estudo da influência da pressão sobre as propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno), os resultados das medidas da magnetização em função do campo magnético e temperatura mostraram que esta variável tem grande influência no comportamento magnético do polímero. Como podemos observar na tabela 9 e figura 60c, a variação na contribuição paramagnética é insignificante quando comparada às variações na contribuição ferromagnética da amostra. Este resultado mostra que a pressão influencia apenas na interação entre os momentos magnéticos já existentes na amostra e não na criação de novos.

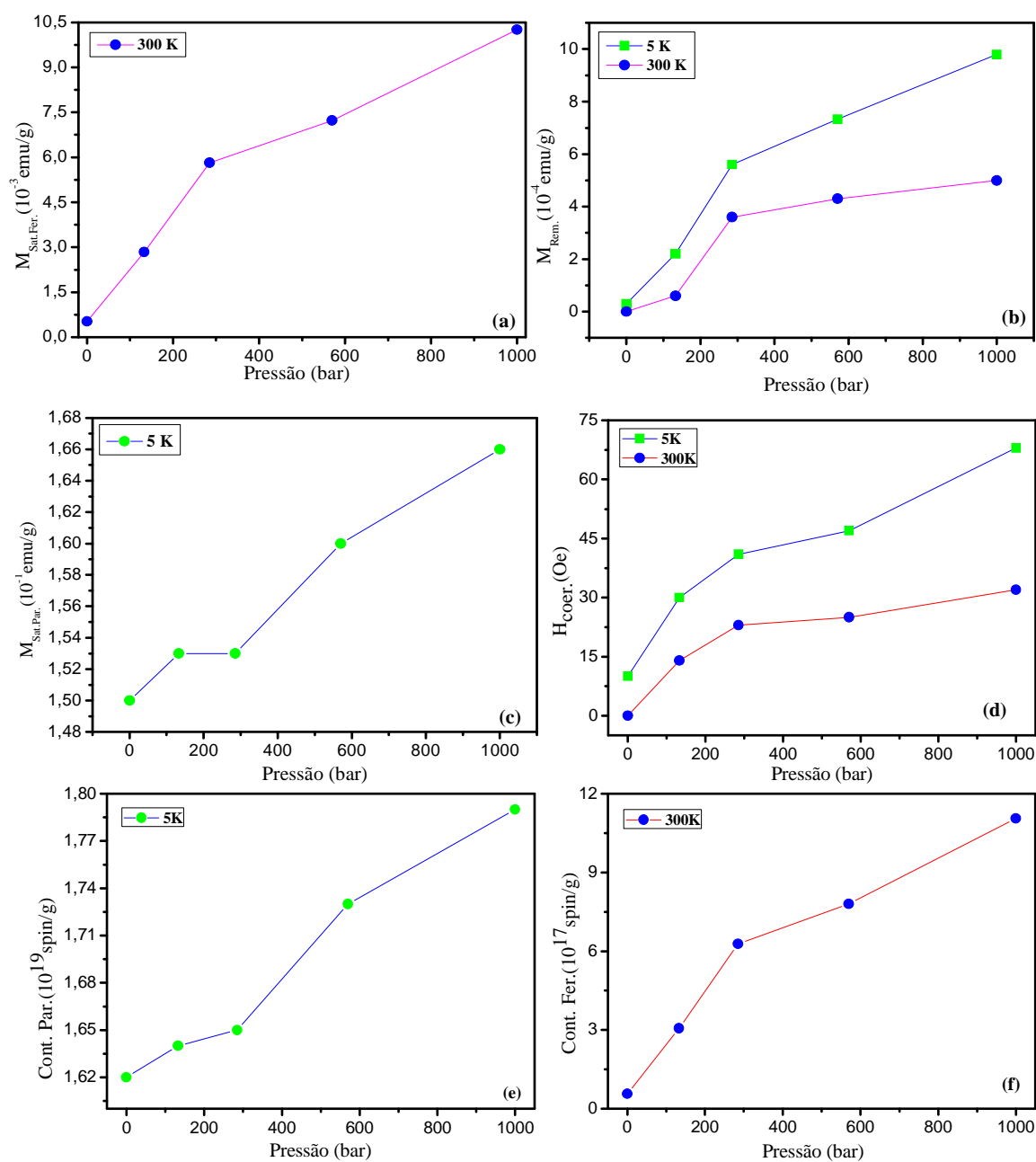


Figura 60: Valores da magnetização de saturação da contribuição ferromagnética (a), magnetização remanente (b) em 5 e 300 K, magnetização de saturação da contribuição paramagnética (c) em 5 K, em (d) o campo coercivo em 5 e 300 K, em (e) o número de momentos magnéticos que contribuem para o comportamento paramagnético e em (f) o número de momentos magnéticos que contribuem para o comportamento ferromagnético. Valores obtidos em função da pressão isostática utilizada para preparar as amostras.

Para a contribuição ferromagnética no estado pó (0 bar), temos uma quantidade de $0,56 \times 10^{17} \text{ spin/g}$ contribuindo para esta fase, no entanto quando a amostra é preparada com uma pressão de 1000 bar a contribuição aumenta para $11,06 \times 10^{17} \text{ spin/g}$, um aumento de aproximadamente 20 vezes.

O aumento da contribuição ferromagnética nas amostras em função da pressão é o resultado da redução da distância entre as cadeias poliméricas e das porções magnéticas, presentes no polímero, possibilitando uma maior interação entre os momentos magnéticos. O aumento da interação entre os momentos magnéticos também pode ser comprovado pela variação da temperatura crítica das amostras em função da pressão. Resultados obtidos com o ajuste $M(T) = M(0) - bT$ nas curvas de magnetização espontânea (figura 59) mostram que a temperatura crítica das amostras aumenta de 320 K, para a amostra no estado pó, para 760 K para a amostra prensada com 1000 bar. A intensidade da energia de troca entre o momento magnético com seus vizinhos mais próximo pode ser estimado determinando a constante de troca J, que é dada por

$$J = \frac{3\kappa_B T_c}{2zJ(J+1)}. \quad 3.9$$

Para o sistema polimérico vamos considerar que o número de vizinhos que interage é dado por $z = 2$ e $J = 1/2$. Sendo assim podemos reescrever a equação 3.9 como

$$J = \kappa_B T_c. \quad 3.10$$

Os resultados obtidos podem ser observados na figura 61.

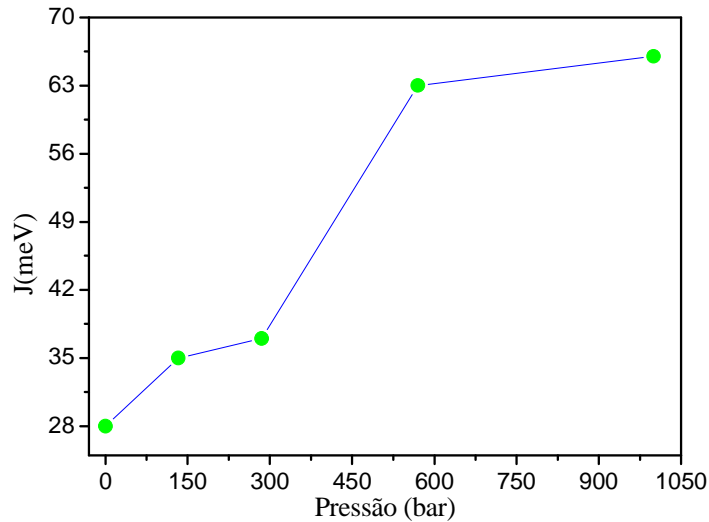


Figura 61. Estimativa da energia de troca (J) entre o momento magnético e os vizinhos mais próximo, determinados a partir da temperatura crítica, obtidas das curvas de magnetização espontânea (figura 59) através do ajuste dado pela equação $M(T) = M(0) - bT$.

Como pode ser observado na figura 61, com a redução da distância entre os momentos magnéticos em função do aumento da pressão no preparo das amostras, é observado um crescimento na energia de interação.

Outra consequência da maior interação entre os momentos magnéticos em função da pressão pode ser observado na figura 60d. Nesta figura observamos o aumento do campo coercivo das amostras em função da pressão. Este crescimento é o resultado do aumento dos domínios magnéticos nas amostras em função do aumento da pressão.

Os resultados obtidos com a variação da pressão no preparo das amostras mostraram que esta variável exerce grande influência nas propriedades magnéticas do polímero, atuando principalmente na intensidade da interação intercadeia entre os momentos magnéticos.

3.5 Influência da presença de água na solução de síntese no comportamento eletroquímico, morfológico e magnético do poli(3-hexiltiofeno)

Para analisar os efeitos da presença de água na solução de polimerização do poli(3-hexiltiofeno) foi realizado um estudo sobre a cinética de polimerização utilizando a curva de densidade de corrente em função do tempo e análise das curvas de voltametria cíclica. Neste estudo, as amostras de poli(3-hexiltiofeno) foram preparadas eletroquimicamente em uma câmara seca saturada com argônio a 298 K com um potencial de polimerização de 1,60 V (vs Ag) e carga total de 500 mC/cm². A concentração do monômero utilizada foi de 0,20 M e 0,10 M de LiClO₄. As amostras foram preparadas na ausência e na presença de 400 ppm de água adicionada na solução eletrolítica. Para as medidas de voltametria cíclica as amostras foram colocadas na célula de polimerização contendo apenas acetonitrila e 0,10 M de LiClO₄.

A figura 62 apresenta as curvas de densidade de corrente em função do tempo das amostras polimerizadas na ausência e na presença de 400 ppm de água na solução eletrolítica. Como pode ser observado a densidade de correntes é maior para o polímero polimerizado na presença de água, atingindo a carga de formação de 500 mC/cm² em um tempo menor quando comparado à amostra polimerizada na ausência de água. Uma das possíveis explicações pode estar relacionada a um aumento do número de oligômeros na interface eletrodo/solução em decorrência da formação de oligômeros mais insolúveis pela adição de água na solução eletrolítica. Estes oligômeros aderem rapidamente na superfície do eletrodo iniciando a polimerização com cadeias mais curtas.

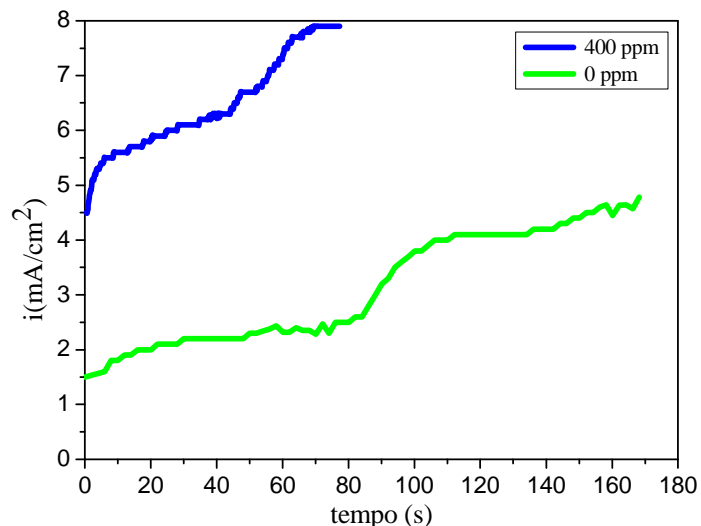


Figura 62: Curva de densidade de corrente do poli(3-hexiltiofeno) preparado na ausência e com adição de 400 ppm de água na solução eletrolítica.

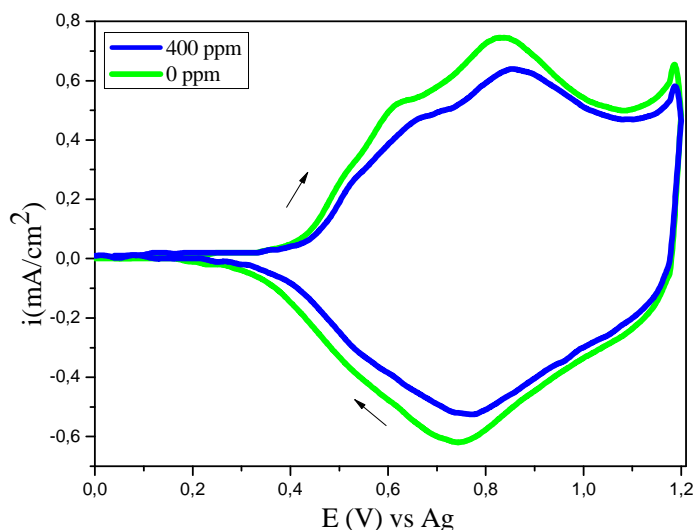


Figura 63: Voltametria cíclica para o poli(3-hexiltiofeno) preparado eletroquimicamente em solução de acetonitrila com eletrólito suporte LiClO_4 (0,1 M), com 0,2 M de concentração de monômero e potencial constante de 1,6 V (vs Ag). As amostras foram preparadas na ausência e com adição de 400 ppm de água na solução de síntese. As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em soluções iguais às das polymerizações, porém sem adição de monômero. O intervalo de varredura do potencial foi de 0 – 1,2V com incremento de 10mV/s. A temperatura do sistema foi de 298 K.

A figura 63 apresenta as curvas de voltametria cíclica do poli(3-hexiltiofeno) polimerizado sem a adição de 400 ppm de água. Como pode ser observado, a presença de água na solução de síntese exerce influência no processo de oxidação e redução do polímero. Os valores obtidos das curvas de voltametria cíclica são mostrados na tabela 10.

Tabela 10: Resultados obtidos das voltametrias cíclicas para as amostras preparadas na ausência e com adição de 400 ppm de água na solução eletrolítica. (E_{pa}) tensão pico anódico, (E_{pc}) tensão pico catódico, (i_a) corrente anódica e (i_c) corrente catódica

Quantidade de água	E_{pa1} (V)	i_{a1} (mA/cm ²)	E_{pa2} (V)	i_{a2} (mA/cm ²)	E_{pc1} (V)	i_{c1} (mA/cm ²)
0 ppm	0,62	0,52	0,83	0,74	0,74	-0,62
400 ppm	0,66	0,48	0,86	0,64	0,76	-0,52

A comparação entre os voltamogramas cíclicos mostra que a adição de água desloca os picos para potenciais mais anódicos e reduz a corrente de pico anódica e catódica, indicando que um número menor de espécies na cadeia polimérica está sendo oxidada. Esta maior dificuldade na oxidação do polímero pode estar relacionada a uma redução no comprimento da cadeia e um aumento na quantidade de defeitos estruturais.

O perfil das curvas de corrente/potencial registradas durante dopagem do poli(3-hexiltiofeno) tem sido fato de controvérsia nas literaturas [135-138]. Na porção anódica, na qual ocorre o processo de dopagem do polímero, são observadas duas ondas nos voltamogramas cíclicos. Estas ondas podem ser atribuídas a um processo de duas etapas, a oxidação do polímero neutro a cátions radicais (pólarons) e, em seguida, a dicátions (bipólarons) [135, 139, 140]. Outra hipótese apresentada na literatura [137, 138, 141] relaciona-se à presença destas ondas a uma consequência da co-existência de zonas de diferentes comprimentos de conjugação e/ou várias morfologias.

Além das análises nas propriedades eletroquímicas do polímero, também foi realizado um estudo da influência da água sobre a morfologia do poli(3-hexiltiofeno), para isso foi realizada microscopia eletrônica de varredura em filmes preparados com diferentes quantidades de água. Neste estudo, as amostras de poli(3-hexiltiofeno) foram preparadas eletroquimicamente em uma câmara seca saturada com argônio a 298 K com um potencial de polimerização de 1,60 V (vs Ag) e carga de 500 mC/cm². A concentração de monômero utilizada foi de 0,20 M e 0,10 M de LiClO₄ e concentrações de água na solução eletrolítica variando de 0 a 400 ppm.

Segundo os resultados obtidos com as micrografias mostradas na figura 64, os filmes de poli(3-hexiltiofeno) apresentam uma morfologia nodular.

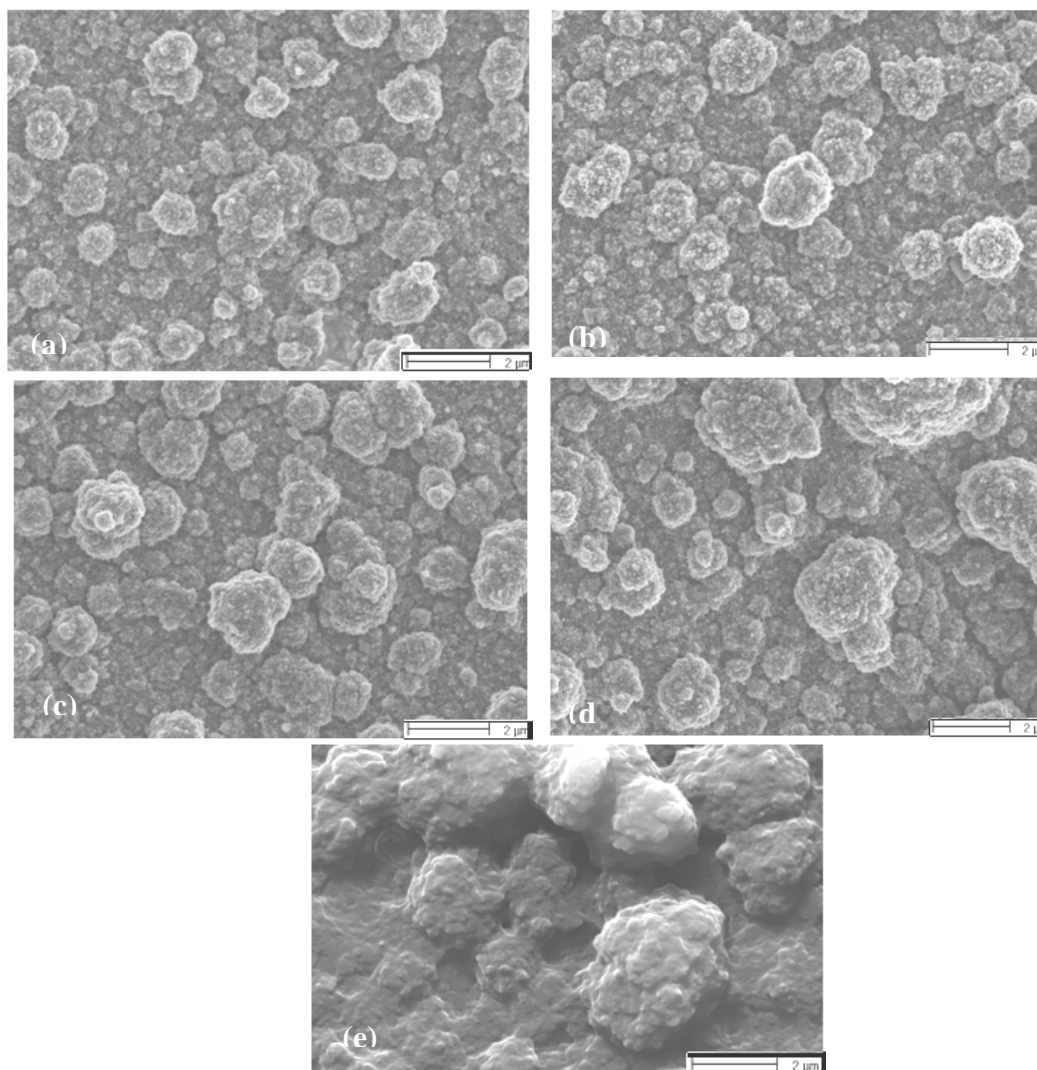


Figura 64: Micrografias das amostras de poli(3-hexiltiofeno) preparadas com diferentes concentrações de água na solução durante a síntese. (a) Sem adição de água e (b) 100 ppm, (c) 200 ppm, (d) 300 ppm e (e) 400 ppm de água. Escala 2µm.

Observamos que o aumento da quantidade de água aumenta o tamanho dos nódulos. Este resultado está relacionado com a velocidade de nucleação do polímero, que se torna mais rápida com o aumento da concentração de água na solução ou, segundo Lemon *et al.* [142], tal resultado está relacionado à presença de água na solução de síntese que gera oxigênio no eletrodo de trabalho.

Como observamos anteriormente, a presença de água na solução de síntese tem grandes influências no comportamento eletroquímico e na morfologia do poli(3-hexiltiofeno). Além dessa, em estudos realizados por nosso grupo em poli(3-metiltiofeno) [120, 121], também foi verificado que a presença de água na solução

de síntese modifica o comportamento magnético do polímero. Por isso foi realizado um estudo dos efeitos da presença de água nas propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno).

No estudo da influência da água nas propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno), amostras foram preparadas eletroquimicamente em uma câmara seca saturada com argônio a 298 K com um potencial de polimerização de 1,60 V (vs Ag) e carga de 40 C/cm². A concentração de monômero utilizada foi de 0,20 M e 0,10 M de LiClO₄ e concentrações de água na solução eletrolítica variando de 0 a 400 ppm. Após a síntese, as amostras obtidas no estado parcialmente oxidado foram eletroquimicamente reduzidas até o potencial de circuito aberto de 0,80 V. As amostras obtidas no estado pó foram colocadas em pastilhadores de silicone e prensadas isostaticamente com 570 bar. As massas das amostras obtidas foram de aproximadamente 15 mg. Após o preparo das amostras, foram realizadas medidas de magnetização em função do campo aplicado e da temperatura.

Na figura 65 temos as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado em 300 K para amostras sintetizadas com diferentes concentrações de água na solução eletrolítica. Nas amostras, a contribuição diamagnética foi obtida pelo ajuste linear para o regime de altos campos e foi subtraída de todas as curvas. Os valores desta contribuição magnética são apresentados na tabela 10. O fato de que esta contribuição magnética não ter variações significativas no seu valor são indicações de que a água afeta apenas as parcelas oxidadas da amostra, levando a modificações na contribuição ferromagnética e paramagnética.

Nas curvas obtidas em altas temperaturas é observado um aumento na contribuição ferromagnética da amostra em função da concentração de água na solução de síntese. Os valores da magnetização de saturação e remanência, assim como o campo coercivo, têm seus valores otimizados com a adição de 200 ppm de água na solução de síntese.

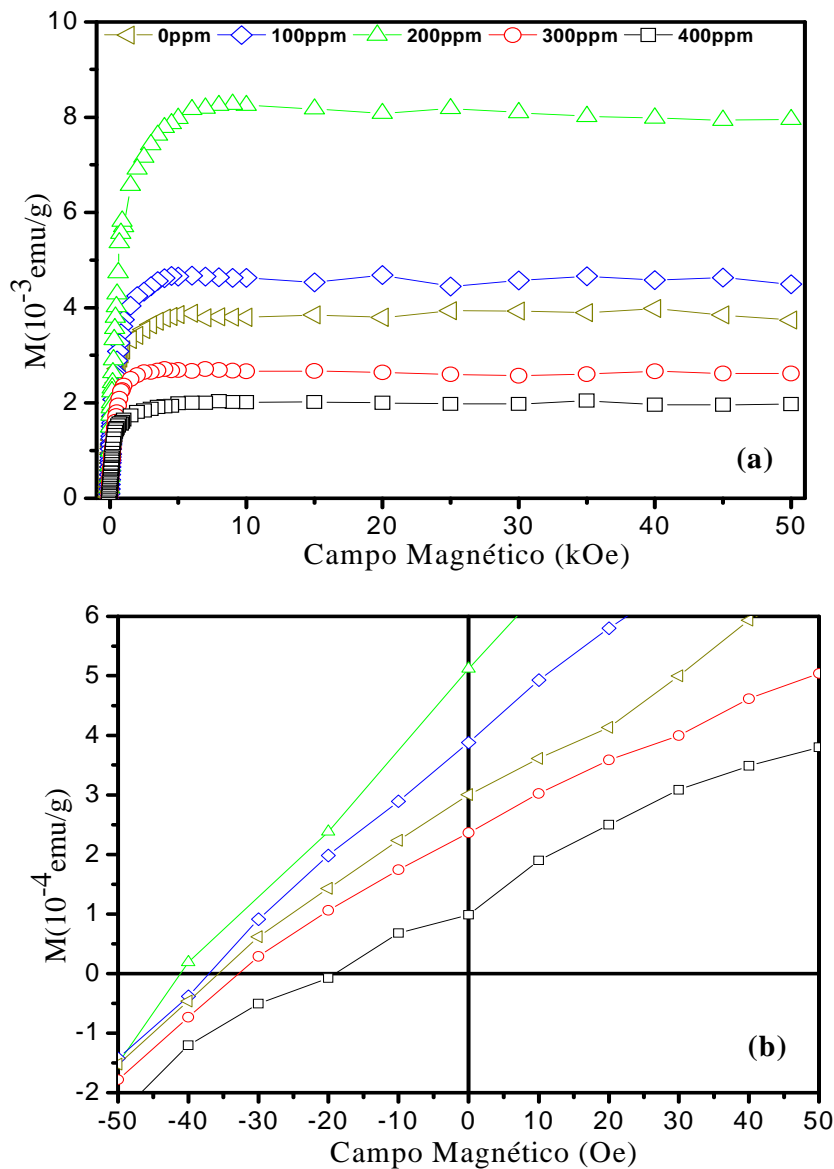


Figura 65: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno) prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V e preparadas com diferentes concentrações de água. (b) Detalhes das curvas. As contribuições diamagnéticas das curvas foram subtraídas. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

Entretanto, como podemos observar, para concentrações maiores que 200 ppm, há um decréscimo destas contribuições.

Nas curvas de magnetização em função do campo magnético em 5 K, figura 66, observamos que a maior contribuição para a fase ferromagnética e paramagnética também ocorre para a concentração de 200 ppm de água, além do mais, com a diminuição da

energia térmica observamos uma maior contribuição do comportamento ferromagnético das amostras.

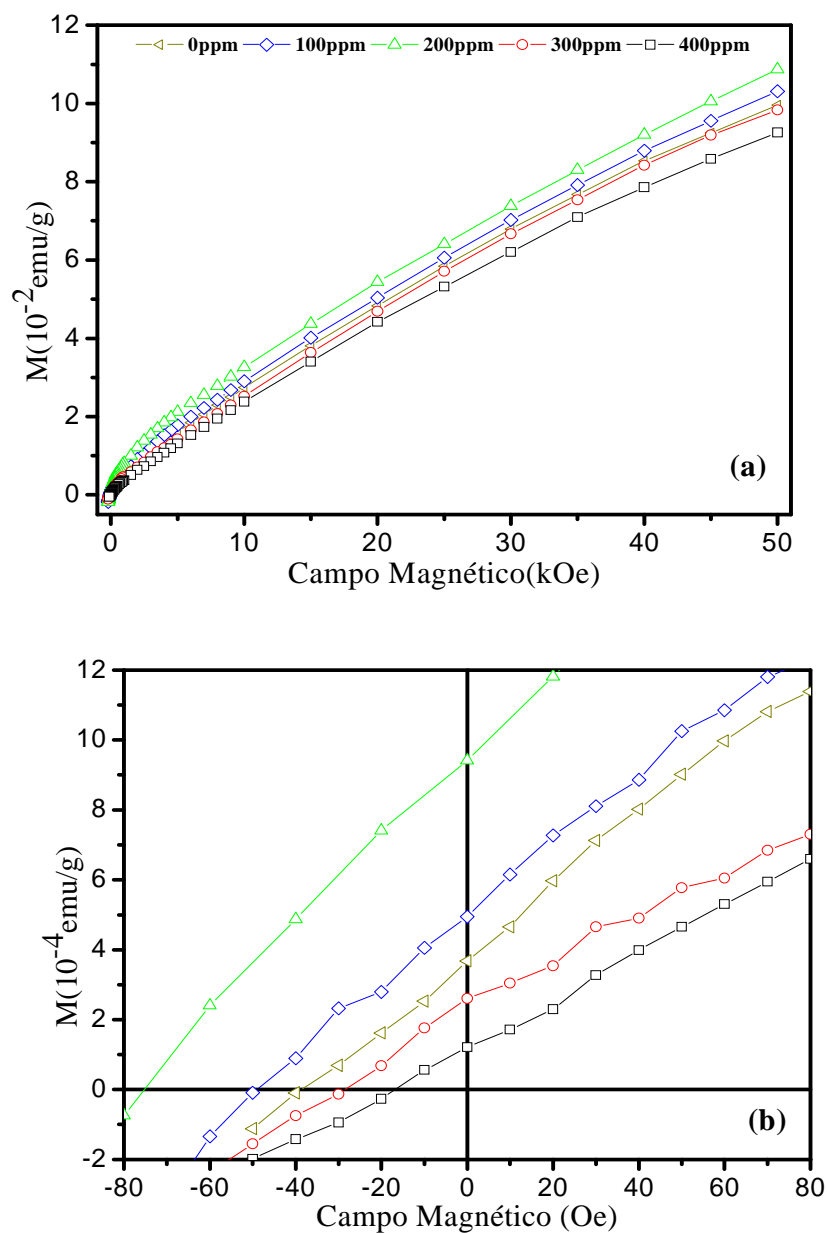


Figura 66: (a) magnetização em função do campo magnético aplicado, em 5 K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno) prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- e parcialmente reduzida a 0,80 V e sintetizadas com diferentes concentrações de água na solução eletrolítica. (b) detalhes da magnetização remanente e campo coercivo. Nas curvas, a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

A figura 67 mostra as curvas de magnetização espontânea em função da temperatura para amostras preparadas com diferentes concentrações de água. Nesta medida, as amostras foram resfriadas de 300 a 5 K sem aplicação do campo magnético. Em 5 K um campo magnético de 50 kOe foi aplicado por 10 minutos e removido. Os resultados obtidos com a magnetização espontânea revelam que a interação entre os momentos magnéticos ocorre em todo intervalo de temperatura estudado com maior contribuição em baixas temperaturas. Também podemos observar a maior contribuição do comportamento ferromagnético para a concentração de 200 ppm de água na solução.

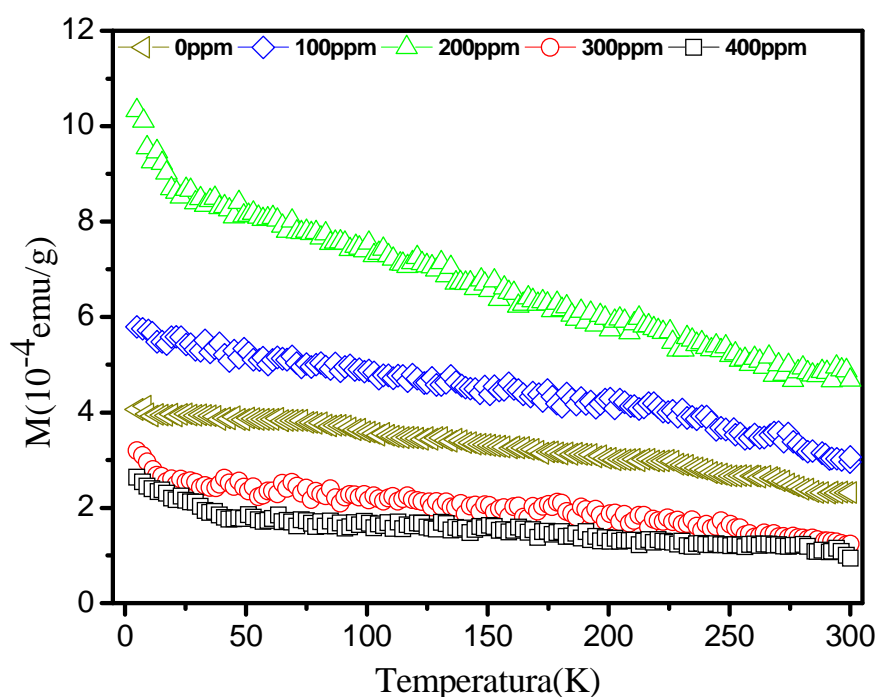


Figura 67: Magnetização espontânea em função da temperatura para amostras de poli(3-hexiltiofeno), dopada com ClO_4^- , parcialmente reduzida a 0,80 V e preparadas com diferentes concentrações de água. As amostras foram esfriadas até 5K sem campo magnético aplicado. Em 5 K foi aplicado 50 kOe por 10 minutos e removido. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

Na tabela 11, temos os valores obtidos do campo coercivo, da magnetização de saturação e remanência em 5 e 300 K, para as diferentes concentrações de água adicionadas na solução. Também são mostrados os valores obtidos com o ajuste dado pelo modelo teórico, equação 3.5.

Tabela 11: Dados das amostras preparadas com diferentes concentrações de água em solução, 0-400 ppm. Os valores da $M_{rem.}$ e $H_{coer.}$ foram obtidos das curvas de 5 e 300 K e $M_{Sat.Par.}$ da curva de 5 K através do ajuste dado pela equação 3.5. A $M_{Sat.Fer.}$ foi obtida da curva de 300 K. O número de (spin/g) que contribuem para o comportamento paramagnético e ferromagnético foram obtidos dividindo a magnetização de saturação pelo magneton de Bohr. O erro associado a $M_{sat.Par.}$ e a $M_{sat.Fer.}$ em 5K foi de $\pm 10^{-4} emu/g$ e para a $M_{sat.Fer.}$ em 300 K $\pm 10^{-6} emu/g$. O erro associado à suscetibilidade diamagnética foi de $\pm 10^{-10} emug^{-1}Oe^{-1}$

Varição Água (ppm)	Temp. (K)	$M_{Sat.Fer.}$ (emu/g)	$M_{Sat.Par.}$ (emu/g)	$M_{rem.}$ (emu/g)	$H_{coer.}$ (Oe)	χ_D ($emug^{-1}Oe^{-1}$)	Contrib. Paramag. (spin/g)	Contrib. Ferromag. (spin/g)
		(10^{-3})	(10^{-1})	(10^{-4})		(10^{-7})	(10^{19})	(10^{17})
0	5	5,00	1,50	3,7	40	-	1,62	5,39
	300	3,80	-	3,0	35	-7,80	-	4,10
100	5	6,50	1,60	5,0	50	-	1,72	7,01
	300	4,70	-	3,9	37	-7,00	-	5,07
200	5	10,00	1,75	9,5	76	-	1,90	10,79
	300	8,20	-	5,1	40	-7,50	-	8,85
300	5	2,70	1,50	2,5	30	-	1,62	2,91
	300	2,70	-	2,3	32	-7,26	-	2,91
400	5	2,60	1,40	1,2	18	-	1,51	2,80
	300	2,10	-	1,0	18	-7,40	-	2,26

Os valores da tabela 11 podem ser observados na figura 68, na qual temos as variações das contribuições magnéticas em função da quantidade de água na solução.

Os resultados obtidos com as curvas de magnetização em função do campo e temperatura, para as amostras de poli(3-hexiltiofeno), mostraram que a presença de pequenas concentrações de água na solução de síntese modifica o comportamento magnético das amostras. Estas variações no comportamento magnético estão relacionadas a modificações estruturais e morfológicas que ocorrem na cadeia polimérica em função da presença de água na solução de síntese.

A síntese do polímero na ausência de água permite que a cadeia polimérica tenha maior comprimento e menor quantidade de defeitos estruturais. Este quadro favorece a formação e estabilidade de bipólarons (spin 0) na cadeia polimérica, tendo como consequência a redução da magnetização da amostra. Entretanto, quando a síntese ocorre na presença de pequenas quantidades de água, cadeias menores são formadas com um número maior de defeitos estruturais. A presença de cadeias menores e

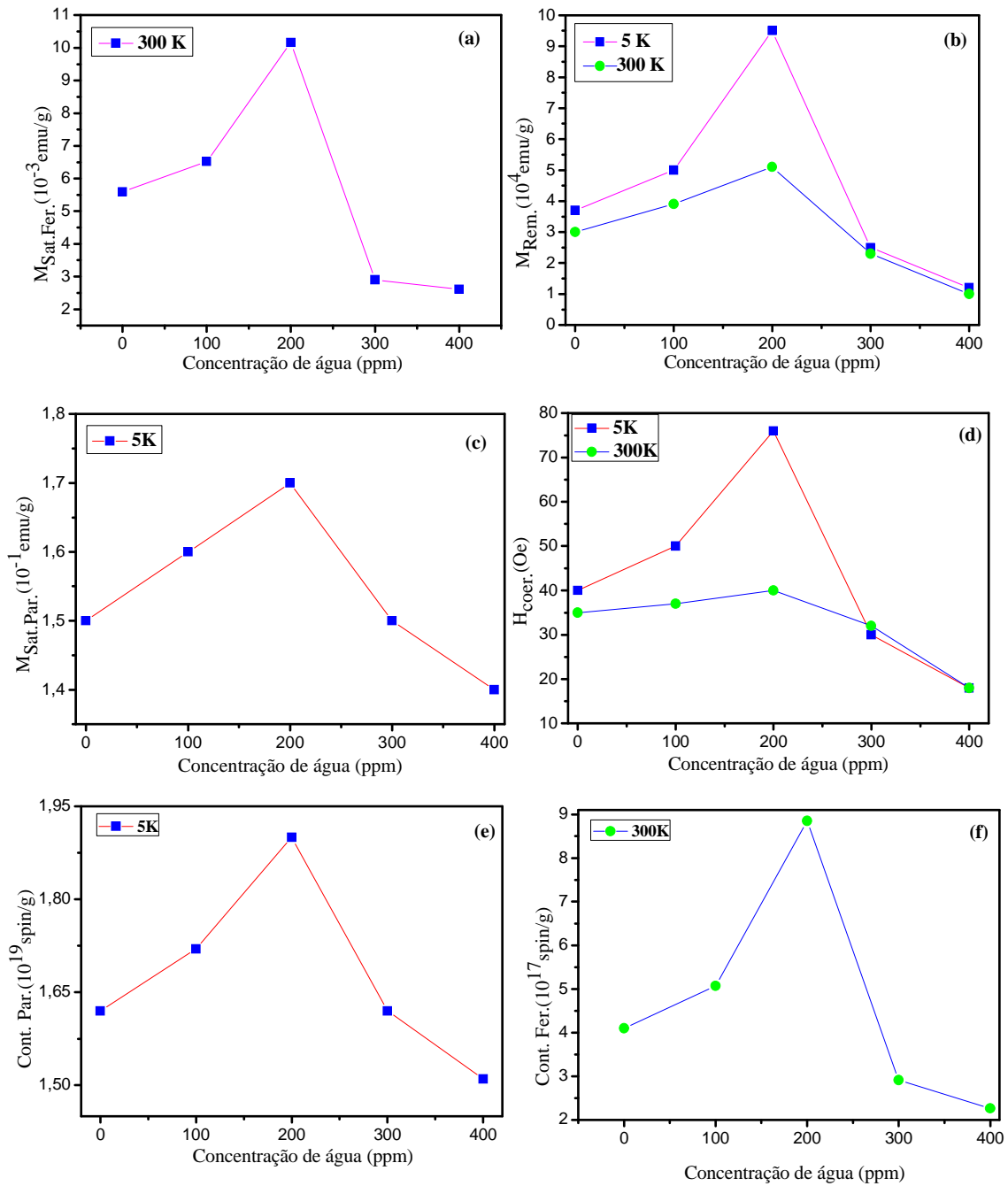


Figura 68: Valores da magnetização de saturação da contribuição ferromagnética (a), magnetização remanente (b) em 5 e 300 K, magnetização de saturação da contribuição paramagnética (c) em 5 K e (d) o campo coercivo em 5 e 300 K, em (e) o número de momentos magnéticos que contribuem para a contribuição paramagnética e em (f) o número de momentos magnéticos que contribuem para a contribuição ferromagnética. Valores obtidos em função da concentração de água adicionada na solução de síntese das amostras.

defeitos estruturais favorecem a maior estabilidade do pólaron que leva a um aumento na magnetização das amostras. Os resultados mostraram que as contribuições

ferromagnética e paramagnética são otimizadas com adição de 200 ppm de água na solução eletrolítica, no entanto, para as concentrações de 300 e 400 ppm de água, ocorre um decréscimo destas contribuições. Este resultado revela um limite no número máximo de defeitos na rede polimérica assim como no comprimento da cadeia que permitem a existência e estabilidade dos pólarons que efetivamente participam da contribuição ferromagnética e paramagnética. Outra causa para a redução da contribuição magnética tem relação com perdas de portadores de momento magnéticos que ocorrem quando pólarons são atacados por espécies nucleofílicas, íons *OH*. Esta redução dos pólarons é intensificada com o aumento da concentração de água na solução eletrolítica, como pode ser visto na figura 68(e, f) para valores de concentração de água superiores a 200 ppm.

3.6 Influência do potencial de polimerização no comportamento eletroquímico, morfológico e magnético do poli(3-hexiltiofeno)

O politiofeno e derivativos são instáveis nos potenciais necessários para sua formação [64, 133]. Uma importante consequência deste fato é o chamado paradoxo do politiofeno [143] na qual a degradação do polímero passa a competir com sua eletrodeposição, principalmente em potenciais anódicos mais altos. Sendo assim, o potencial aplicado para a formação do polímero exerce efeitos consideráveis sobre as suas propriedades físicas.

Os efeitos da variação do potencial de polimerização do poli(3-hexiltiofeno) foram estudados através da análise das curvas de densidade de corrente em função do tempo, das curvas de voltametria cíclica e da morfologia dos filmes. Neste estudo, as amostras de poli(3-hexiltiofeno) foram preparadas eletroquimicamente em uma câmara seca saturada com argônio a 298 K com um potencial de polimerização de 1,60 e 1,90 V (vs Ag) e carga total de 500 mC/cm². A concentração do monômero utilizada foi de 0,20 M e 0,10 M de LiClO₄ e a quantidade de água na solução eletrolítica foi de 200 ppm. Para as medidas de voltametria cíclica, foram utilizadas soluções iguais as das polimerizações, porém sem a adição de monômero.

A figura 69 mostra as curvas de densidade de corrente em função do tempo das amostras de poli(3-hexiltiofeno) polimerizadas nos potenciais de 1,60 e 1,90 V (vs Ag). Os resultados mostraram que o potencial aplicado afeta a cinética de crescimento do polímero. Para potenciais menores, a formação do polímero é lenta e a densidade de corrente atinge valores pequenos, no entanto, com o aumento do potencial de síntese, a velocidade de reação aumentando, a densidade de corrente atinge valores maiores.

Na síntese realizada em potenciais maiores o processo de nucleação é mais rápido e a sobreposição dos sítios poliméricos também ocorre rapidamente. Provavelmente isto ocorre devido ao fato de estar formando polímeros com cadeias menores.

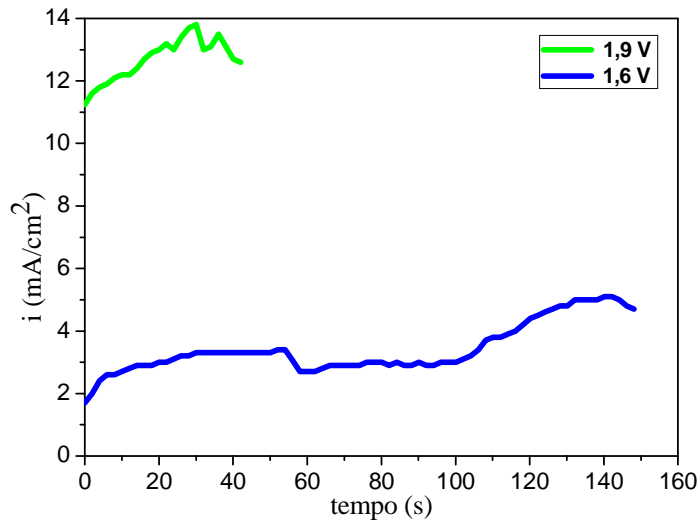


Figura 69: Curva de densidade de corrente do poli(3-hexiltiofeno) polimerizados com potenciais de 1,60 e 1,90 V (vs Ag) e carga máxima de 500 mC/cm².

Na figura 70, temos as curvas de voltametria cíclica do poli(3-hexiltiofeno) polimerizado com potenciais de 1,60 e 1,90 V (vs Ag) e na tabela 12 os valores do potencial do pico anódico e catódico, assim como os valores da corrente anódica e catódica.

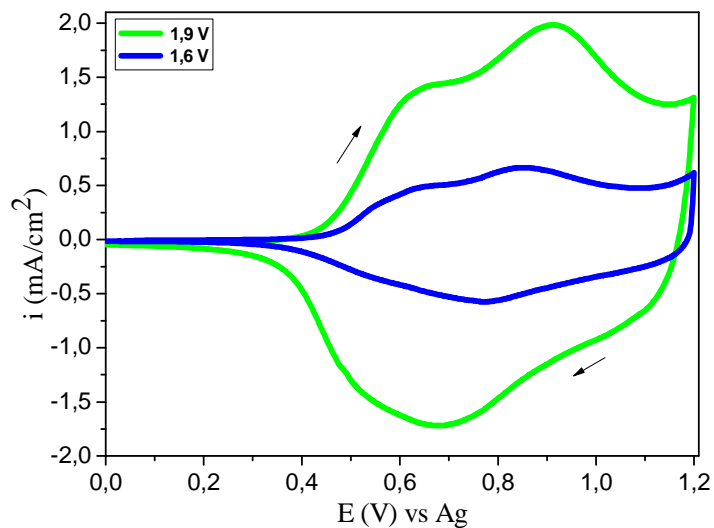


Figura 70: Voltametria cíclica para o poli(3-hexiltiofeno) preparado eletroquimicamente em solução de acetonitrila com eletrólito suporte LiClO₄ (0,1 M), com 0,20 M de concentração de monômero e com adição de 200 ppm de água na solução eletrolítica. As amostras foram preparadas com potenciais de polimerização de 1,60 e 1,90 V (vs Ag). As medidas de voltametria cíclica foram realizadas em soluções iguais a das polimerizações, porém sem adição de monômero. O intervalo de varredura do potencial foi de 0 – 1,20 V com incremento de 10mV/s. A temperatura do sistema foi de 298 K.

Tabela 12: Resultados obtidos das voltametrias cíclicas para as amostras preparadas com potenciais de polimerização de 1,6 e 1,9 V (*vs Ag*). (E_{pa}) tensão pico anódico, (E_{pc}) tensão pico catódico, (i_a) corrente anódica e (i_c) corrente catódica

Varição Potencial	E_{pa1} (V)	i_{a1} (mA/cm ²)	E_{pa2} (V)	i_{a2} (mA/cm ²)	E_{pc1} (V)	i_{c1} (mA/cm ²)
1,6 V	0,64	0,49	0,85	0,67	0,77	-0,57
1,9 V	0,66	1,40	0,91	1,98	0,68	-1,70

Os resultados obtidos com as curvas de voltametria cíclica mostram a influência do potencial de síntese no processo de oxidação e redução do polímero. O aumento do potencial de síntese leva a um aumento da corrente anódica e catódica, mostrando que um número maior de espécies na cadeia polimérica está sendo oxidado. No entanto, o deslocamento dos picos para potenciais mais anódicos revelam uma maior dificuldade na oxidação do polímero. Esta maior dificuldade na oxidação do polímero pode estar relacionada a uma redução no comprimento da cadeia e um aumento na quantidade de defeitos estruturais motivados pelo maior potencial de polimerização.

Os efeitos do potencial de crescimento sobre a morfologia do poli(3-hexiltiofeno) também foram estudadas. Com este objetivo foi realizada microscopia eletrônica de varredura em filmes de poli(3-hexiltiofeno). As amostras foram preparadas eletroquimicamente em uma câmara seca saturada com argônio a 298 K, carga total de 500 mC/cm², sem adição de água na solução de síntese e variando o potencial de síntese de 1,40 a 1,90 V.

As micrografias apresentadas na figura 71, mostram que o filme formado apresenta nódulos, na qual sua concentração varia em função do potencial de síntese. Entretanto podemos observar que o potencial de síntese não afeta significativamente o tamanho dos nódulos. Desta forma, o aparecimento dos nódulos está relacionado com a velocidade de deposição dos filmes. Esta velocidade pode variar em função da concentração de água na solução de síntese, como observado no tópico 3.5, ou pela variação do potencial aplicado. Entretanto, como observado nas micrografias, a variação do tamanho dos nódulos só ocorreu em amostras sintetizadas na presença de água.

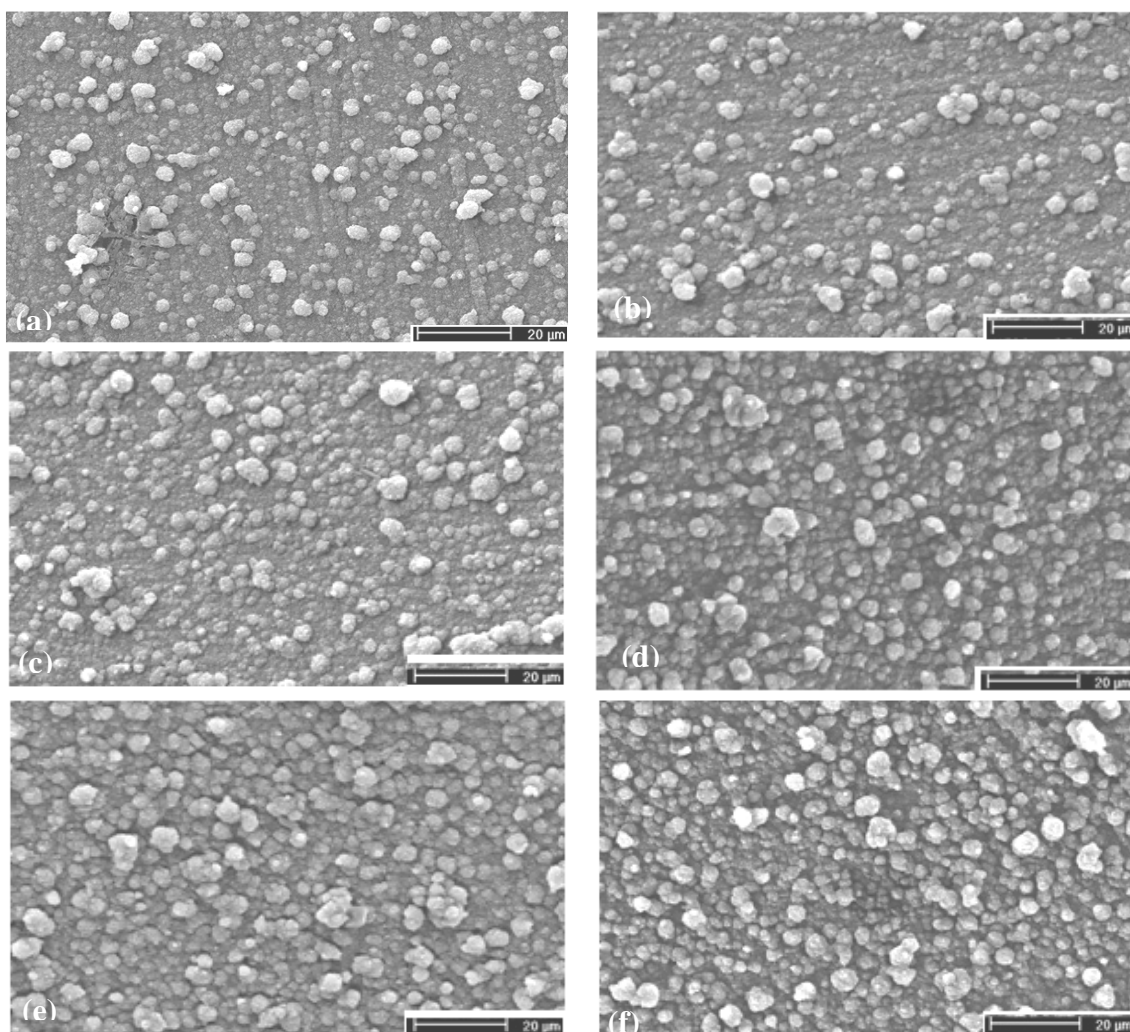


Figura 71: Micrografias das amostras de poli(3-hexiltiofeno) preparadas com diferentes potenciais de polimerização. (a) 1,40 V, (b) 1,50 V, (c) 1,60 V, (d) 1,70 V, (e) 1,80 V e (f) 1,90 V. Escala 20µm.

Para estudar os efeitos do potencial de síntese sobre as propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno), as amostras eram preparadas e para cada uma delas usou-se um potencial de polimerização diferenciado. As amostras foram preparadas eletroquimicamente a 25°C, variando, então, o potencial de polimerização de 1,40 a 1,90 V (vs Ag) e carga de 40 C/cm². A concentração de monômero utilizada foi de 0,20 M e 0,10 M de LiClO₄ com adição de 200 ppm de água na solução eletrolítica. Após a síntese, a amostra obtida no estado parcialmente oxidado foi eletroquimicamente reduzida até o potencial de circuito aberto de 0,80 V, em seguida, a amostra, no estado pó, foi colocada em um pastilhador de silicone e prensada isostaticamente com 570 bar. As massas das amostras prensadas foram de aproximadamente 15,0 mg.

A figura 72 mostra as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, em 300 K, para as amostras preparadas em diferentes potenciais de polimerização. Nas curvas de magnetização, a contribuição diamagnética, que foi obtida pelo ajuste linear no regime de altas temperaturas e altos campos magnéticos, foi

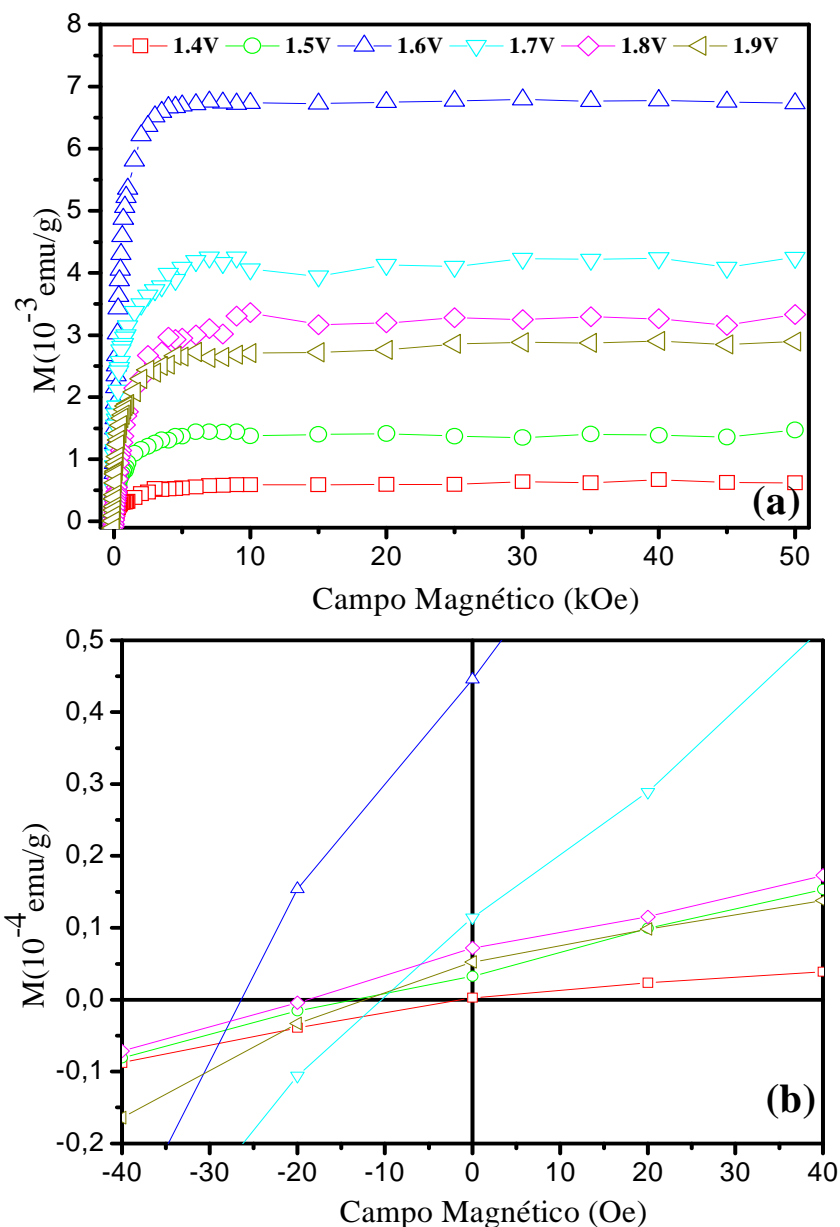


Figura 72: (a) Magnetização em função do campo magnético aplicado em 300K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno) prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- , parcialmente reduzida a 0,80 V e preparadas em diferentes potenciais de polimerização. (b) Detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

subtraída. Os resultados obtidos em altas temperaturas mostram a dependência da magnetização de saturação com o potencial de polimerização. O aumento do potencial de síntese leva a um aumento na magnetização de saturação e remanência. Estas contribuições são otimizadas quando o polímero é polimerizado no potencial de 1,60 V, entretanto para valores potenciais maiores o que se observa é um decréscimo das contribuições magnéticas.

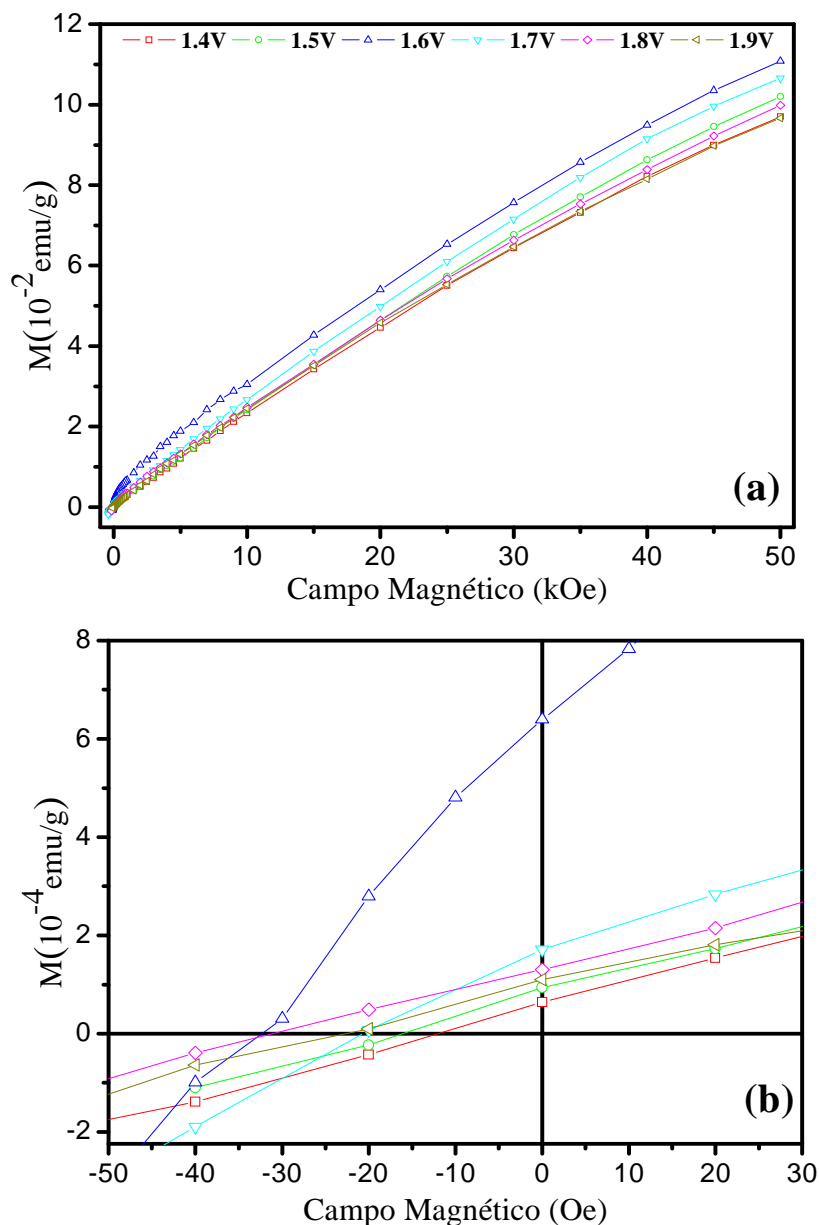


Figura 73: (a) magnetização em função do campo magnético aplicado em 5 K, para amostras de poli(3-hexiltiofeno) prensada com 570 bar, dopada com ClO_4^- , parcialmente reduzida a 0,80 V e preparadas em diferentes potenciais de polimerização. (b) Detalhes das curvas. Nas curvas a contribuição diamagnética foi subtraída. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

Estes mesmos resultados são observados na figura 73, que mostra as curvas de magnetização em função do campo magnético em 5 K.

Na figura 74, temos a magnetização espontânea em função da temperatura onde podemos evidenciar a interação entre os momentos magnéticos das amostras estudadas. Nesta medida as amostras foram resfriadas de 300 a 5 K sem campo magnético. Em 5 K um campo magnético de 50 kOe foi aplicado por 10 minutos e removido.

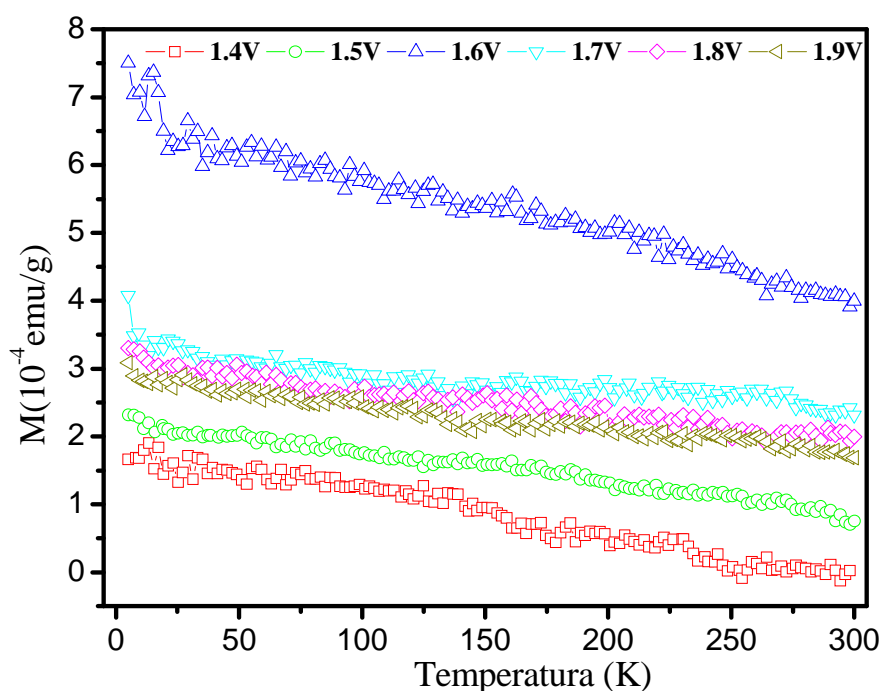


Figura 74: Magnetização espontânea em função da temperatura para amostras de poli(3-hexiltiofeno), parcialmente reduzida a 0,80 V, dopada com ClO_4^- e preparadas em diferentes potenciais de polimerização. As amostras foram esfriadas até 5K sem campo magnético aplicado. Em 5K foi aplicado 50 kOe por 10 minutos e removido. A barra de erro associado a cada medida é menor que o tamanho do símbolo.

Os valores obtidos diretamente das figuras 72 e 73 e pelo ajuste teórico em 5 K, equação 3.5, são apresentados na tabela 13. Estes valores podem ser observados na figura 75 onde temos as variações das contribuições magnéticas em função do potencial de polimerização.

Tabela 13: Dados das amostras preparadas em diferentes potenciais de polimerização (1,40 a 1,90 V). Os valores da $M_{rem.}$ e $H_{coer.}$ foram obtidos da curva de 5 e 300 K, a $M_{Sat.Fer.}$ foi obtida da curva de 300K e a $M_{Sat.Par.}$ da curva de 5 K através do ajuste dado pela equação 3.5. O número de (spin/g) que contribuem para o comportamento paramagnético e ferromagnético foram obtidos dividindo a magnetização de saturação pelo magnéton de Bohr. O erro associado a $M_{sat.Par.}$ e a $M_{sat.Fer.}$ em 5K foi de $\pm 10^{-4} emu/g$ e para a $M_{sat.Fer.}$ em 300 K $\pm 10^{-6} emu/g$. O erro associado à suscetibilidade diamagnética foi de $\pm 10^{-10} emug^{-1}Oe^{-1}$

Varição Potencial (V)	Temp. (K)	$M_{Sat.Fer.}$ (emu/g) (10^{-3})	$M_{Sat.Par.}$ (emu/g) (10^{-1})	$M_{rem.}$ (emu/g) (10^{-4})	$H_{coer.}$ (Oe)	χ_D ($emug^{-1}Oe^{-1}$) (10^{-7})	Contrib. Paramag. (spin/g) (10^{19})	Contrib. Ferromag. (spin/g) (10^{17})
1,4	5	0,94	1,50	0,64	11	-	1,62	1,01
	300	0,60	-	0	0	-8,07	-	0,65
1,5	5	0,68	1,73	0,93	16	-	1,87	0,73
	300	1,40	-	0,30	14	-8,03	-	1,51
1,6	5	6,70	1,86	6,40	32	-	2,00	7,23
	300	6,70	-	4,44	26	-8,38	-	7,23
1,7	5	2,00	1,80	1,72	21	-	1,94	2,16
	300	4,10	-	1,15	10	-7,37	-	4,42
1,8	5	2,00	1,74	1,25	30	-	1,88	2,16
	300	3,30	-	0,73	19	-7,71	-	3,56
1,9	5	2,25	1,55	1,09	20	-	1,67	2,43
	300	2,90	-	0,52	12	-8,00	-	3,13

Os resultados mostraram que a variação do potencial de polimerização do poli(3-hexiltiofeno) modifica o seu comportamento magnético. Esta variação está relacionada às modificações estruturais que ocorrem na cadeia polimérica que têm grande influência na estabilidade dos portadores de carga com momentos magnéticos, os pólarons.

Em baixos potenciais de polimerização são formadas cadeias longas com um número reduzido de defeitos, que favorecem a estabilidade de bipólarons (spin 0) na rede polimérica. Com o aumento do potencial de polimerização cadeias menores com um número maior de defeitos são formadas, esta configuração estrutural permite uma maior estabilidade do pólarons.

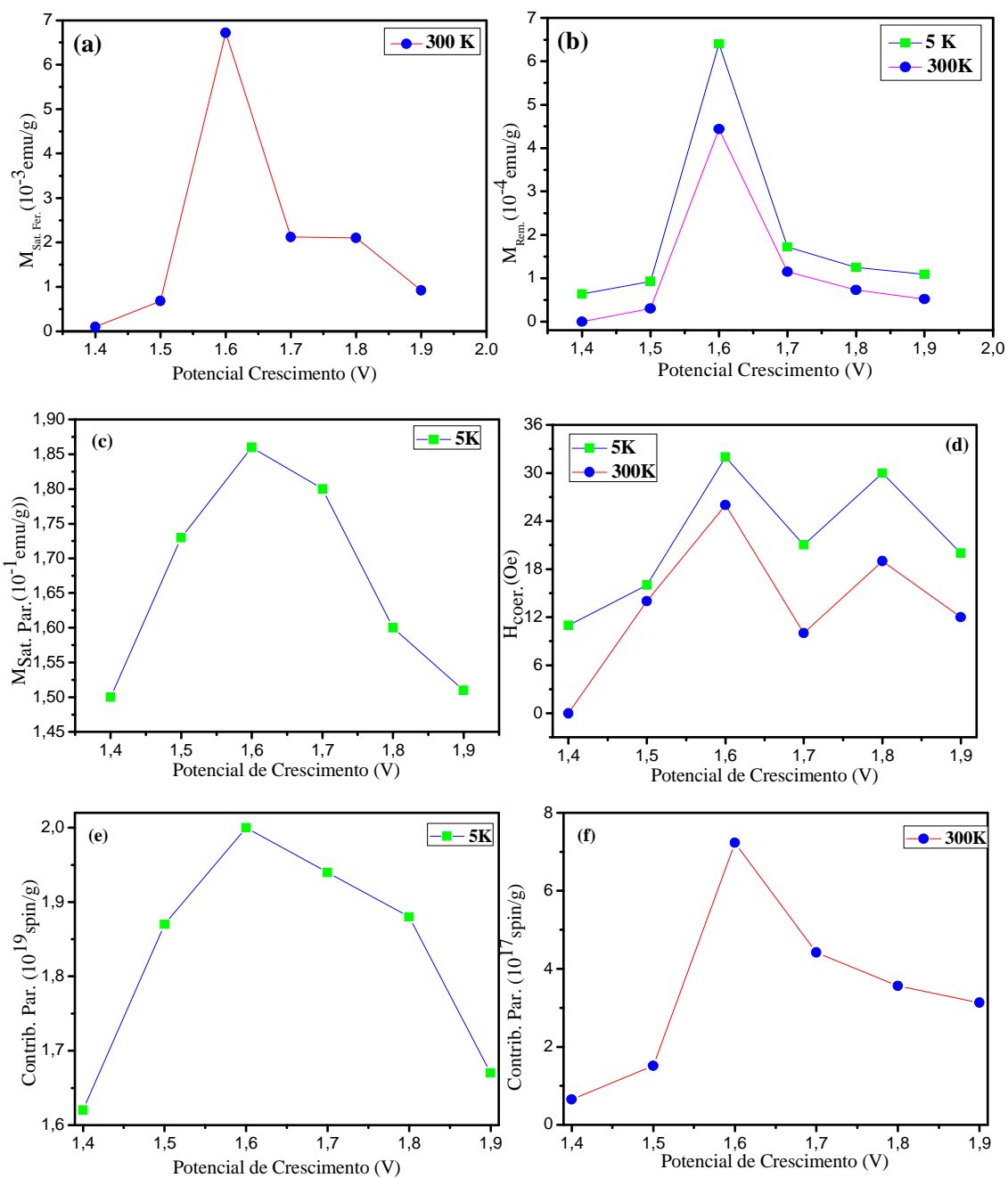


Figura 75: Valores da magnetização de saturação da contribuição ferromagnética (a), magnetização remanente (b) em 5 e 300 K, magnetização de saturação da contribuição paramagnética (c) em 5 K e campo coercivo em 5 e 300 K, em (e) o número de momentos magnéticos que contribuem para a contribuição paramagnética e em (f) o número de momentos magnéticos que contribuem para a contribuição ferromagnética. Valores obtidos em função potencial de crescimento da amostras.

Dos valores que foram utilizados no crescimento dos polímeros o potencial de 1,60 V, foi o que apresentou melhores resultados de magnetização de saturação e remanência, assim como no campo coercivo e na concentração de pólarons. Entretanto para potenciais de crescimento maiores que 1,60 V houve redução nas contribuições magnéticas. Este resultado mostra que o aumento do potencial de síntese leva a uma maior degradação do polímero e uma redução no número de pólarons na rede polimérica, como pode ser observado na figura 75(e, f) para potenciais superiores a 1,60 V.

4 Conclusão

No desenvolvimento desta tese observamos que as condições de preparo do poli(3-hexiltiofeno) tem grande influência nas suas propriedades magnéticas. Variáveis de preparação tais com concentrações de água na solução eletrolítica, pressões aplicadas no preparo das pastilhas, potenciais de crescimento e o estado de oxidação das amostras mostraram variações no comportamento magnético do polímero.

As propriedades magnéticas em função do estado de oxidação das amostras revelaram que o estado oxidado reduz a contribuição magnética. Esta redução ocorre, pois que o estado oxidado favorece a formação de bipólarons na cadeia polimérica [133, 134]. Entretanto, quando as amostras foram expostas a potenciais adequados de redução os elétrons que são adicionados na cadeia polimérica levaram a uma redução no número de bipólarons e um aumento na concentração de polárons. Os resultados obtidos com as curvas de magnetização mostram que uma maior concentração de pólaron na cadeia polimérica contribui para o aumento na magnetização, assim como dos domínios magnéticos das amostras.

Neste estudo, em 300 K, a amostra com maior redução, 0,645 V teve uma contribuição de $2,48 \times 10^{17}$ spin/g para o comportamento ferromagnético; e para a amostra com maior estado oxidado, 1,085 V, a contribuição foi de $1,40 \times 10^{16}$ spin/g. No entanto, para a amostra parcialmente reduzida, 0,806 V, a contribuição para o comportamento ferromagnético foi de $9,38 \times 10^{17}$ spin/g, apresentando, assim, uma maior contribuição. No potencial de redução de 0,806 V, também foram obtidos as maiores contribuições para o comportamento paramagnético das amostras estudadas.

Outra variável importante nas propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno) foi a pressão utilizada no pastilhamento das amostras. Foi observado que a magnetização de saturação ferromagnética assim como a magnetização remanente e o campo coercivo crescem com o aumento da pressão utilizada na preparação das amostras. Na amostra no estado pó (0 bar) foi obtido, em 300 K, uma contribuição de $5,60 \times 10^{17}$ spin/g para o comportamento ferromagnético, no entanto, submetendo a amostra a uma pressão isostática de 1000 bar a contribuição passou a $11,66 \times 10^{17}$ spin/g. Este aumento é consequência da maior interação entre os momentos magnéticos em função da redução da distância entre as porções magnéticas da amostra.

Quando comparado com a variação da contribuição ferromagnética em função da pressão, a variação paramagnética é muito pequena, mostrando que a pressão não cria novos momentos magnéticos, mas atua efetivamente na interação entre os momentos magnéticos.

Outra consequência do aumento da pressão no preparo das amostras foi a elevação na temperatura crítica das amostras estudadas. A temperatura crítica aumentou de 320 K para a amostra no estado pó, para 760 K para a amostra prensada com 1000 bar. Esta variação na temperatura crítica representou um aumento na energia de troca de 28 meV (pó) para 66 meV (1000 bar).

As propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno) também são dependentes da regularidade e a da ordem estrutural da estrutura polimérica. Cadeias com maior planaridade e linearidade permitem maior estabilidade do bipólaron (spin 0 ou 1), levando à redução da contribuição magnética na amostra. Entretanto, a redução do comprimento da cadeia e a introdução de defeitos estruturais possibilitam a localização do pólaron (spin $\frac{1}{2}$), permitindo o aumento de sua estabilidade e uma maior magnetização. Estas condições, que favorecem a contribuição magnética das amostras, foram obtidas variando a concentração de água na solução de síntese e variando o potencial de polimerização.

As variações na concentração de água na solução de síntese mostraram modificações na morfologia dos filmes poliméricos. Foram observadas variações no tamanho dos nódulos do filme em função do aumento da concentração de água. Esta variação no tamanho dos nódulos pode estar relacionada com o aumento da velocidade de nucleação do filme, em função da presença de água na solução de síntese e pela formação de oxigênio no eletrodo de trabalho. Outra consequência da presença de água é a formação de cadeias menores e a formação de um número maior de defeitos estruturais na cadeia polimérica. A presença de cadeias menores e o aumento da formação de defeitos estruturais permitem a localização dos pólarons e sua estabilidade. Esta maior estabilidade leva a um aumento na magnetização das amostras. Os resultados obtidos com diferentes concentrações de água na solução de síntese mostraram que a magnetização das amostras são otimizadas com adição de 200 ppm. Nesta concentração de água a contribuição para o comportamento ferromagnético, em 300 K, foi de $8,85 \times 10^{17}$ spin/g, no entanto, para a amostra preparada na ausência de água, a contribuição foi de $4,10 \times 10^{17}$ spin/g e de $2,26 \times 10^{17}$ spin/g para a amostra preparada com 400 ppm de água.

Como podemos observar altas concentrações de água na solução de síntese reduz a magnetização, isto ocorre, pois espécies nucleofílicas, íons OH^- , que surgem pela presença de água na solução de síntese, atacam os pólarons presentes na cadeia polimérica, reduzindo a contribuição ferromagnética e paramagnética da amostra.

Os resultados obtidos com a variação do potencial de polimerização mostraram que a concentração de nódulos nos filmes poliméricos varia em função do potencial de síntese. Entretanto, não foram observadas modificações significativas no tamanho dos nódulos em função do potencial de polimerização. Também observamos que o potencial tem grande influência no comportamento magnético do polímero estudado. Em baixos potenciais de polimerização cadeias maiores são formadas com um número reduzido de defeitos que privilegiam a formação de bipólarons e uma redução na magnetização das amostras. No entanto, variando o potencial de crescimento até 1,60 V, foi observado um aumento na magnetização. Este aumento ocorre devido a uma maior estabilidade do pólaron em função da maior quantidade de defeitos estruturais e da redução no comprimento da cadeia em função do aumento do potencial de polimerização. Contudo, para potenciais maiores que 1,60 V, a concentração de defeitos na cadeia polimérica aumenta e atinge valores que não permitem altas concentrações de pólarons. O menor número de pólarons na cadeia polimérica faz com que ocorra uma diminuição na contribuição ferromagnéticas e paramagnéticas da amostra.

Para a amostra sintetizada no menor potencial de crescimento, 1,40 V, a contribuição para o comportamento ferromagnético, em 300 K, foi de $6,50 \times 10^{16}$ spin/g e para o maior potencial de síntese, 1,90 V, a contribuição foi de $3,13 \times 10^{17}$ spin/g. No entanto, para o potencial de crescimento de 1,60 V, houve a maior contribuição para o comportamento ferromagnético, $7,23 \times 10^{17}$ spin/g. Neste potencial também foi observado a maior contribuição para o comportamento paramagnético, $2,00 \times 10^{19}$ spin/g.

O comportamento magnético apresentado pelas amostras de poli(3-hexiltiofeno) mostrou ser intrínseco e, portanto, foi descartado a possibilidade de contaminação por partículas metálicas magnéticas. Para comprovar a ausência de contaminantes, foi realizado um estudo da magnetização das amostras em função do tempo de estocagem e tratamento térmico a altas temperaturas. Uma amostra foi estocada ao ar livre durante 70 dias e outra amostra, sujeita à alta temperatura, 400 K durante 12 horas. Os resultados mostram que magnetização desaparece ou é drasticamente reduzida em função da degradação do polímero.

A amostra medida em 300 K, logo após a síntese apresentou $9,52 \times 10^{17}$ spin/g que contribuem para o comportamento ferromagnético e, após 30 dias a contribuição passou para $6,21 \times 10^{17}$ spin/g, representado uma redução de 34,8%. Para a medida realizada 70 dias após a primeira, a contribuição foi de $4,83 \times 10^{16}$ spin/g, representado uma redução de 95% da contribuição ferromagnética. Para a amostra estudada em função da degradação pela temperatura, foi obtida uma contribuição de $6,96 \times 10^{17}$ spin/g, em 300 K, para a contribuição ferromagnética; e após o tratamento térmico $6,90 \times 10^{16}$ spin/g, representou uma redução de aproximadamente 90%.

No que se referente a diferentes contribuições magnéticas nas amostras de poli(3-hexiltiofeno), uma representação pode ser observada na figura 76. Nesta observamos a contribuição diamagnética, que está presente em toda amostra, em algumas regiões temos a representação de momentos magnéticos não interagentes que contribuem para o comportamento paramagnético e em quantidades menores, presentes em pequenas regiões da amostra, a contribuição ferromagnética.

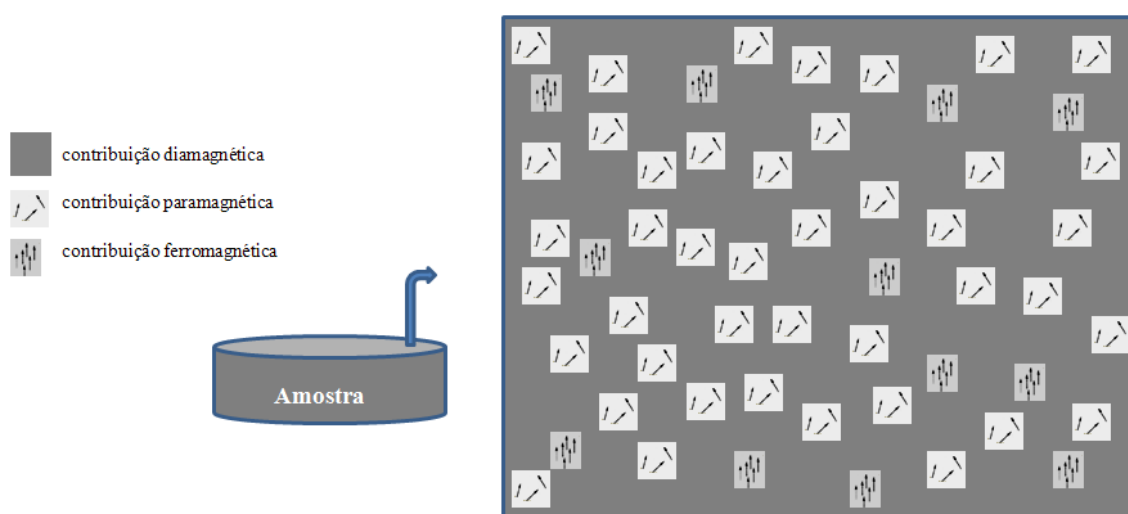


Figura 76: Esquema das diferentes contribuições magnéticas presentes nas amostras de poli(3-hexiltiofeno).

O comportamento magnético observado nas amostras de poli(3-hexiltiofeno) foi atribuído a pólarons formados na cadeia polimérica, que surgem através de processos de oxidação/redução do polímero. A interação magnética entre os spins polarônicos foi atribuída a interações do tipo troca direta.

Os resultados obtidos com as caracterizações magnéticas das amostras nesta tese, mostraram que os comportamentos magnéticos apresentado pelo

poli(3-hexiltiofeno), paramagnetismo e ferromagnetismo, são dependentes das variáveis de preparo das amostras. Esta versatilidade em variar suas propriedades físicas em função das condições de preparo possibilitou que fossem desenvolvidos procedimentos no preparo do polímero que permitem o controle e a estabilidade de suas propriedades magnéticas.

A relevância desta tese é o aprofundamento na compreensão dos mecanismos relacionados no comportamento magnético do poli(3-hexiltiofeno). Os resultados obtidos são inéditos e não relatados anteriormente na literatura.

5 Sugestões para trabalhos futuros

Os resultados obtidos nesta tese mostram que as propriedades magnéticas do poli(3-hexiltiofeno) podem ser controladas pela variação das condições de preparo do polímero. Esta versatilidade faz com que polímeros condutores possam ser aplicados em uma nova tecnologia emergente conhecida como spintrônica, na qual a principal característica é o controle simultâneo de carga e spin eletrônico. Esta nova tecnologia tem como um dos principais desafios integrar em um único dispositivo armazenamento e processamento de informação. Os polímeros condutores poderão alcançar estas facilidades, uma vez que possibilitam o controle das propriedades semicondutoras e magnéticas.

Portanto, como sugestão para trabalhos futuros, propomos estudos sistemáticos das propriedades elétricas do poli(3-hexiltiofeno), principalmente em função do campo magnético aplicado na amostra. Um dos efeitos que poderão ser estudados serão as mudanças na resistividade elétrica sob a influência do campo magnético aplicado, ou seja, a magnetorresistência (MR).

Outra proposta é o estudo das propriedades magnéticas e elétricas do polímero em função da presença e íons magnéticos na matriz polimérica, pois a introdução destes podem levar a novas fases magnéticas.

Apêndice A

A. Magnetismo

A.1 Momento Magnético Atômico

Os momentos magnéticos, nuclear e eletrônico dos átomos, se relacionam com os momentos angulares dos seus elétrons desemparelhados. Existem duas contribuições ao momento angular eletrônico: uma contribuição orbital e uma contribuição de spin.

O termo orbital do momento magnético atômico pode ser obtido fazendo uma analogia de uma órbita eletrônica com um circuito eletrônico. A magnitude do momento magnético associado ao movimento circular do elétron com frequência ω é dado por

$$\mu = -\frac{e\omega r^2}{2} \quad \text{A.01}$$

onde r é o raio da órbita. A magnitude do momento orbital $\vec{J} = \vec{r} \times m_e \vec{v}$ deste elétron é

$$J = m_e \omega r^2 \quad \text{A.02}$$

onde m_e é a massa do elétron, e portanto o momento magnético orbital do elétron é dado por

$$\vec{\mu} = -\frac{e}{2m_e} \vec{J} \quad \text{A.03}$$

Considerando que o elétron desloca-se em órbitas selecionadas pela exigência de que o momento angular seja múltiplo de \hbar , encontramos para o menor valor de J

$$\mu = -\frac{e}{2m_e} \hbar \quad \text{A.04}$$

Na equação a quantidade $\frac{e\hbar}{2m_e}$ é chamada de magneton de Bohr (μ_B), o seu valor, em

unidades SI é $9,27 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$ ou $9,27 \times 10^{-21} \text{ erg G}^{-1}$ no sistema CGS.

A.2 Tipos de magnetismo

Quando se aplica um campo magnético externo H de pequena intensidade em um material, sua resposta linear é representada pela suscetibilidade magnética χ que é dado por

$$\chi = \frac{M}{H} \quad \text{A.05}$$

ou na forma diferencial, por $\partial M / \partial H$. Na equação A.05, M representa a magnetização do material, definida como o momento de dipolo magnético por unidade de volume.

A suscetibilidade magnética, assim com a magnetização e suas dependências com a temperatura e o campo magnético nós dá informações sobre os diferentes tipos de acoplamentos que podem ocorrer entre os momentos magnéticos do material. De acordo com o comportamento dessa dependência podemos classificar o material em diferentes classes magnéticas, como as descritas a seguir:

A.2.1 Diamagnetismo

Este tipo de magnetismo é caracterizado por uma suscetibilidade pequena e negativa, independente da temperatura (figura 77). A suscetibilidade de todas as substâncias apresenta um comportamento diamagnético; sua origem está no movimento dos elétrons atômicos pela aplicação de um campo magnético externo.



Figura 77: Dependência com a temperatura do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) de um material diamagnético.

Podemos obter a suscetibilidade diamagnética considerando a interação do campo magnético externo sobre um elétron que se move numa órbita atômica. Esta interação leva a uma pequena variação na frequência angular por

$$\Delta\mu = -e \frac{\overline{\Delta\omega\rho^2}}{2} \quad \text{A.06}$$

onde $\overline{\rho^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2}$ é o raio médio quadrático da órbita do elétron quando projetado sobre o plano perpendicular de \mathbf{H} . Com a interação com o campo magnético, a variação da força que age sobre o elétron é dada pela força de Lorentz

$$\Delta(m_e\omega^2\rho) = m_e\Delta(\omega^2)\rho = -e\omega\rho B. \quad \text{A.07}$$

Supondo que a mudança relativa da frequência é pequena, o decréscimo em frequência é dado por

$$\Delta\omega = \frac{eB}{2m_e}. \quad \text{A.08}$$

Como $\overline{r^2} = \overline{x^2} + \overline{y^2} + \overline{z^2}$, e para uma distribuição de carga, com simetria esférica $\overline{x^2} = \overline{y^2} = \overline{z^2}$, teremos $\overline{\rho^2} = (2/3)\overline{r^2}$. Portanto, a suscetibilidade obtida sobre Z elétrons e multiplicado por n (átomos por unidade de volume) é

$$\chi_{diam} = \frac{\partial M}{\partial H} = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} = \mu_0 \frac{\partial(n\Delta\mu)}{\partial B} \quad \text{A.09}$$

$$\chi_{diam} = -\mu_0 n \frac{e^2}{6m_e} \sum_i^Z \overline{r_i^2}. \quad \text{A.10}$$

Esta expressão é algumas vezes é chamada de suscetibilidade diamagnética de Larmor.

A.2.2 Paramagnetismo

Magnetismo caracterizado por uma suscetibilidade magnética positiva, cujo inverso varia linearmente com a temperatura (figura 78). Este tipo de dependência com

a temperatura, chamada *lei de Curie*, é encontrada a qualquer temperatura nos materiais paramagnéticos, ou acima de uma certa temperatura de ordem magnética, em materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos, chamado neste casos de lei de *Curie-Weiss*. A queda da suscetibilidade com a temperatura observada nestes materiais é devida ao aumento da razão energia térmica sobre a energia dos momentos magnéticos atômicos em presença do campo magnético externo.

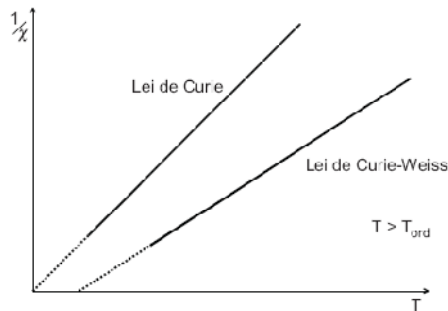


Figura 78: Dependência com a temperatura do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) de um material paramagnético (lei de Curie) e de um material ferromagnético acima da temperatura de ordem magnética (lei de Curie-Weiss).

A seguir faremos uma descrição matemática do comportamento paramagnético dentro do formalismo clássico e quântico.

A.2.2.1 Paramagnetismo: Tratamento clássico

Para uma representação matemática do diamagnetismo utilizamos recursos da física clássica e o mesmo pode ser feito para descrever o comportamento paramagnético. Inicialmente vamos considerar um modelo simplificado de um material, assimilando-o a um conjunto de dipolos magnéticos elementares sem interação. Para este sistema a magnetização é dada por

$$M = \frac{1}{V} \sum \frac{\vec{\mu} \cdot \vec{B}}{B} = n\mu \langle \cos \theta \rangle. \quad \text{A.11}$$

Nesta expressão θ é o ângulo entre o campo aplicado e o momento elementar e n é o número de átomos no estado fundamental. O valor de $\langle \cos \theta \rangle$ pode ser obtido utilizando a estatística de Boltzmann.

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\sum_j \cos \theta_j e^{-E_j/kT}}{\sum_j e^{-E_j/kT}} \quad \text{A.12}$$

$$\langle \cos \theta \rangle = \coth\left(\frac{\mu B}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu B}$$

e, portanto a magnetização pode ser reescrita como

$$M = n\mu \left[\coth\left(\frac{\mu B}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu B} \right]. \quad \text{A.13}$$

O termo $\left[\coth\left(\frac{\mu B}{kT}\right) - \frac{kT}{\mu B} \right]$ é conhecido como a função de Langevin. Se considerarmos baixos campos magnéticos ou altas temperaturas, poderemos expandir o termo

$$\coth a - \frac{1}{a} \approx \frac{a}{3} \quad \text{A.14}$$

e escrever a magnetização como

$$M = \frac{n\mu^2 B}{3kT} \quad \text{A.15}$$

nos possibilita obter a suscetibilidade

$$\chi = \mu_0 \frac{M}{B} = \frac{\mu_0 n \mu^2}{3kT} = \frac{C}{T}. \quad \text{A.16}$$

Esta é a lei de Curie da suscetibilidade paramagnética dentro do formalismo clássico.

A.2.2.2 Paramagnetismo: Tratamento quântico

Quando um átomo está sob o efeito de um campo magnético os seus multipletos, $J = |L - S|, |L - S + 1|, \dots, |L + S + 1|, |L + S|$, são desdobrados em subníveis caracterizados pela projeção de M_J ($M_J = J, J - 1, \dots, -J + 1, -J$) do momento total J na direção z . A probabilidade de ocupação destes subníveis depende da temperatura e é dada pela distribuição de Boltzmann

$$P(M_J) = \frac{\exp(-E_{M_J}/kT)}{\sum_{M_J} \exp(-E_{M_J}/kT)} \quad \text{A.17}$$

onde E_{M_J} é a energia magnética dado por $E_{M_J} = -\vec{\mu}_J \cdot \vec{B} = -g\mu_B M_J B$. Para um conjunto de átomos não interagentes, a projeção do momento magnético de cada átomo na direção definida pelo campo magnético \vec{B} ($\vec{B} = B\hat{k}$) é dado por

$$\mu_J^z = g\mu_B M_J. \quad \text{A.18}$$

onde g é conhecida como o fator como o *fator de Landé*.

O momento magnético médio por átomos será, a uma temperatura T , uma soma sobre os subníveis M_J

$$\begin{aligned} \langle \mu_J^z \rangle_T &= g\mu_B \sum_{M_J} M_J P(M_J) \\ \langle \mu_J^z \rangle_T &= g\mu_B \frac{\sum_{M_J} M_J \exp(g\mu_B B M_J / kT)}{\sum_{M_J} \exp(g\mu_B B M_J / kT)} \quad \text{A.19} \\ \langle \mu_J^z \rangle_T &= g\mu_B J B_J(x) \end{aligned}$$

onde temos $x = g\mu_B J B / kT$ e

$$B_J = \left[\left(1 + \frac{1}{2J} \right) \coth \left[\left(1 + \frac{1}{2J} \right) x \right] - \frac{1}{2J} \coth \left(\frac{x}{2J} \right) \right] \quad \text{A.20}$$

que representa a função de Brillouin.

Para amostras paramagnéticas os valores de x são pequenos, desta forma a função $\coth(x)$ torna-se

$$\coth(x) = \frac{1}{x} + \frac{x}{3} + \dots \quad \text{A.21}$$

Desta forma a equação de Brillouin se reduz a

$$B_J(x) \approx \frac{J+1}{3J} x. \quad \text{A.22}$$

Portanto, no limite de x pequeno, a magnetização é proporcional a x . Esta dependência pode ser observada na linearidade inicial no gráfico de $B_J(x)$ (figura 79).

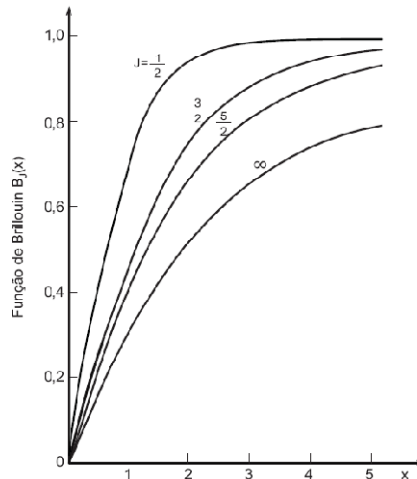


Figura 79: Gráfico da função de Brillouin $B_J(x)$ em função de $x = g\mu_B JB/kT$, para

$$J = 1/2, 3/2, 5/2 \text{ e } J = \infty.$$

Para que possamos calcular a suscetibilidade paramagnética temos de inicialmente calcular a magnetização, que é dada por

$$M = n \langle \mu_J^z \rangle_T = ng\mu_B JB_J(x) \approx ng\mu_B J \frac{g\mu_B JB (J+1)}{kT} \frac{1}{3J} \quad \text{A.23}$$

$$M = \frac{ng^2 \mu_B^2 J(J+1)B}{3kT}$$

e a suscetibilidade pode ser obtida através da equação diferencial

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \mu_0 \frac{\partial M}{\partial B} \quad \text{A.24}$$

$$\chi = \frac{\mu_0 ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3kT} = \frac{C}{T}.$$

Esta é a lei de Curie dentro do formalismo quântico, na qual a constante C é dada por

$$C = \frac{\mu_0 ng^2 \mu_B^2 J(J+1)}{3k}. \quad \text{A.25}$$

A.2.3 Ferromagnetismo

Este tipo de comportamento magnético é caracterizado por um alinhamento paralelo espontâneo dos momentos magnéticos atômicos, com ordem de longo alcance (figura 80). Essa ordem desaparece acima de certa temperatura, chamada temperatura de Curie (T_c). São exemplos de materiais ferromagnéticos os elementos ferro, níquel, e gadolínio.

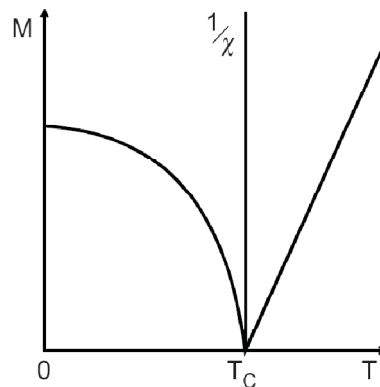


Figura 80: Dependência com a temperatura da magnetização M de um material ferromagnético e dependência do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$).

A figura 81 mostra uma curva de magnetização típica para uma ferromagneto, em temperatura fixa. A curva completa de magnetização é traçada quando o campo H aumenta até H_{max} , decresce até $-H_{max}$, e retorna ao seu valor máximo. Com o aumento do campo aplicado a magnetização aumenta até atingir um valor máximo, denominada magnetização de saturação (M_s). Quando o campo aplicado é reduzido a zero a magnetização não é nula, mas tem um valor finito denominada de magnetização remanente (M_r). Para anular esta magnetização é necessário aplicar um campo magnético na direção oposta à magnetização da mostra. O campo magnético necessário é chamado de campo coercivo (H_c).

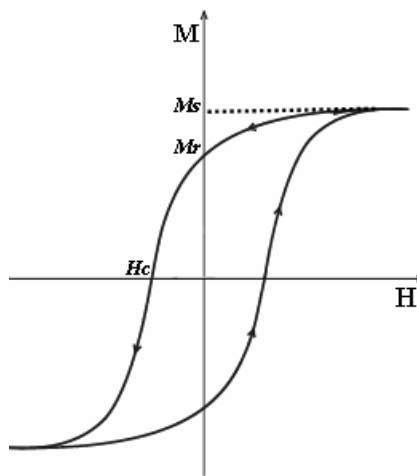


Figura 81: Curva de magnetização, ou laço de histerese para um ferromagneto. M_s representa a magnetização de saturação, M_r a magnetização remanente e H_c o campo coercivo.

A seguir faremos uma descrição matemática do comportamento ferromagnético dentro do formalismo clássico e quântico.

A.2.3.1 Ferromagnetismo: Tratamento clássico

Em 1907, Pierre-Ernest Weiss apresentou a primeira explicação para os materiais ferromagnéticos. Segundo Weiss os momentos magnéticos individuais estariam sendo influenciados pelo valor médio de todos os momentos magnéticos, que ele chamou de campo efetivo (ou campo molecular). Neste modelo o campo efetivo é proporcional a magnetização

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H} + W\vec{M} \quad \text{A.26}$$

onde W é uma constante positiva. Substituindo a equação acima na equação de Curie obtemos

$$\vec{M} = \frac{C}{T} (\vec{H} + W\vec{M}). \quad \text{A.27}$$

Denominando $T_c = CW$ obtemos

$$\vec{M} = \frac{C}{T - T_c} \vec{H} \quad \text{A.28}$$

e a suscetibilidade

$$\chi = \frac{C}{T - T_c}. \quad \text{A.29}$$

Esta expressão representa a lei de Curie-Weiss.

Quando se leva em consideração o tratamento estatístico pode se mostrar que a contribuição resultante de todos os elétrons envolvidos é nula, e que, portanto, a consideração de um campo efetivo não é coerente com a realidade do sistema. Esta observação pode ser expressa pelo teorema de Van Leeuwen, que diz: classicamente a magnetização média de um conjunto de n elétrons em equilíbrio térmico será identicamente nula, desde que a temperatura e os campos elétricos e magnéticos sob os quais os elétrons estão submetidos sejam finitos [144]. Esta inconsistência com os resultados observados só foi resolvido com a mecânica quântica, que possibilitou desvendar o mecanismo responsável pelo ordenamento magnético.

A.2.3.2 Ferromagnetismo: Tratamento quântico

Como visto anteriormente, na hipótese de Weiss, cada íon deve sentir além do campo \vec{B} um \vec{B}_m (campo molecular) devido aos outros momentos. Este campo molecular é proporcional à magnetização

$$\vec{B}_m = \lambda_m \vec{M}_{BT} = \lambda_m n \langle \mu_J^z \rangle_T \quad \text{A.30}$$

onde λ_m é a constante do campo molecular.

Análogo a Eq.(A.19), podemos escrever o momento magnético médio como

$$\langle \mu_J^z \rangle = g \mu_B J B_J(x') \quad \text{A.31}$$

onde $x' = g \mu_B J \frac{(B + \lambda_m n \langle \mu_J^z \rangle_T)}{kT}$. Desta forma obtemos

$$\langle \mu_J^z \rangle = g \mu_B J B_J \left(g \mu_B J \frac{(B + \lambda_m n \langle \mu_J^z \rangle_T)}{kT} \right). \quad \text{A.32}$$

Próximo a T_c , a magnetização é pequena e, portanto podemos usar a Eq.(A.22) como

$$B_J(x') \approx \frac{J+1}{3J} x'. \quad \text{A.33}$$

Sendo assim a Eq.(A.31) torna-se

$$\langle \mu_J^z \rangle_T = g \mu_B J B_J(x') \approx \frac{1}{3} g \mu_B (J+1) x' \quad \text{A.34}$$

$$\langle \mu_J^z \rangle_T \approx g \mu_B J B_J(x') \approx g^2 \mu_B^2 (J+1) \frac{B + \lambda_m n \langle \mu_J^z \rangle_T}{3kT}.$$

A equação acima pode ser escrita da forma

$$\langle \mu_J^z \rangle_T T = \frac{C}{\mu_o} (B + \lambda_m n \langle \mu_J^z \rangle_T) \quad \text{A.35}$$

onde $C = \mu_o g^2 \mu_B^2 n J (J+1) / 3T$. A magnetização obtida é dada por

$$M_{BT} = n \langle \mu_j^z \rangle_T = \frac{CB/\mu_0}{T - C\lambda_m/\mu_0} \quad \text{A.36}$$

e a suscetibilidade

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial H} = \frac{\partial (n \langle \mu_j^z \rangle_T)}{\partial H} = \frac{C}{T - C\lambda_m/\mu_0} = \frac{C}{T - \theta_0} \quad \text{A.37}$$

com

$$\theta_0 = \frac{C\lambda_m}{\mu_0} = \frac{ng^2\lambda_m J(J+1)}{3k}. \quad \text{A.38}$$

A equação A.38 representa a lei de Curie-Weiss e θ_0 é a temperatura de Curie paramagnética. Em resumos podemos dizer que o ferromagnetismo, acima de θ_0 , não apresenta magnetização espontânea, comportando-se como um paramagneto com a diferença de que θ_0 não é zero.

A.2.4 Antiferromagnetismo

Magnetismo no qual os momentos atômicos se aliam antiparalelamente, com magnetização resultante igual a zero (figura 82). Acima da temperatura de ordenamento - a temperatura de Néel (T_N) - o inverso da suscetibilidade segue uma dependência linear.

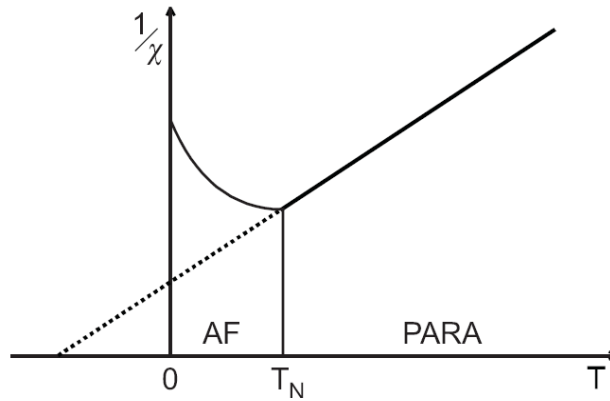


Figura 82: Representação da dependência com a temperatura do inverso da suscetibilidade ($1/\chi$) de um material antiferromagnético.

A.2.4.1 Antiferromagnetismo: Tratamento clássico

Na linguagem do modelo de momentos magnéticos localizados, e na aproximação de campo médio, podemos considerar o antiferromagneto como duas sub-redes ferromagnéticas que se compensam. Assim, supomos que o campo molecular num sítio do tipo A, de momentos alinhados para cima, é dado por

$$\vec{H}_A = -\lambda \vec{M}_B \quad \text{A.39}$$

onde \vec{M}_B é a magnetização da sub-rede de átomos do tipo B, de momentos alinhados para baixo. Na fase paramagnética a magnetização da sub-rede A será

$$\vec{M}_A = \frac{C/2}{T} (\vec{H} - \lambda \vec{M}_B) \quad \text{A.40}$$

onde $C/2$ é a constante de Curie para metade dos íons magnéticos. Analogamente, para a sub-rede B temos:

$$\vec{M}_B = \frac{C/2}{T} (\vec{H} - \lambda \vec{M}_A) \quad \text{A.41}$$

A magnetização total fica

$$\vec{M}_A + \vec{M}_B = \frac{c}{T} \vec{H} - \frac{c/2\lambda}{T} \vec{M}_A + \vec{M}_B \quad \text{A.42}$$

ou

$$\vec{M} = \frac{c}{T+c/2\lambda} \vec{H} \quad \text{A.43}$$

A suscetibilidade na fase paramagnética em materiais nos quais ocorre antiferromagnetismo fica

$$\chi = \frac{c}{T+T_N} \quad \text{A.44}$$

onde T_N é a temperatura crítica chamada de temperatura de Néel.

A seguir discutiremos alguns tipos de interações que pode ocorrerem entre os momentos magnéticos.

A.2.5 Interação de troca

O campo molecular de Weiss descreve com boa aproximação o fenômeno do ferromagnetismo. Porém os campos magnéticos exigidos por este modelo são muito maiores do que aqueles associados às interações dipolares magnéticas e, portanto essa interação não poderia explicar a ordem magnética. Este fato mudou em 1928 quando Heisenberg [145] apresentou a primeira interpretação da natureza do campo molecular. De acordo com sua teoria o alinhamento dos spins era o resultado de uma interação de natureza quântica.

A função de onda para dois elétrons, inicialmente não interagente, com coordenadas espaciais \vec{r}_1 e \vec{r}_2 é dada por

$$H^1 \varphi_m(\vec{r}_1) = E_1 \varphi_m(\vec{r}_1) \quad \text{A.45}$$

e

$$H^2 \varphi_m(\vec{r}_2) = E_2 \varphi_m(\vec{r}_2) \quad \text{A.46}$$

onde o hamiltoniano total é

$$H_{\circ} = H_{\circ}^1 + H_{\circ}^2. \quad \text{A.47}$$

Para as funções de onda de dois elétrons, nós podemos formar

$$\phi_1 = \varphi_m(\vec{r}_1)\varphi_n(\vec{r}_2) \quad \text{A.48}$$

$$\phi_2 = \varphi_n(\vec{r}_1)\varphi_m(\vec{r}_2).$$

Estas equações são autofunções do hamiltoniano total

$$\mathbf{H}\Phi(\vec{r}) = E\Phi(\vec{r}) \quad \text{A.49}$$

com autovalores $E_{\circ} = E_m + E_n$.

Vamos considerar agora que existe uma interação entre os elétrons. Para isso introduzimos no hamiltoniano A.49, um termo de potencial coulombiano $V_{12}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = e^2/r_{12}$ para descrevê-lo: $\mathbf{H} = H_{\circ} + V_{12}$.

Os estados de energia do sistema na presença desta perturbação são

$$E = E_{\circ} + E_{12} \quad \text{A.50}$$

obtidos usando as funções de onda não perturbadas ϕ_1 e ϕ_2 e resolvendo o determinante abaixo

$$\begin{vmatrix} \langle \phi_1 | \mathbf{H} | \phi_1 \rangle - E & \langle \phi_1 | V_{12} | \phi_2 \rangle \\ \langle \phi_2 | V_{12} | \phi_1 \rangle & \langle \phi_2 | \mathbf{H} | \phi_2 \rangle - E \end{vmatrix} = 0. \quad \text{A.51}$$

Os valores obtidos são dados por

$$E_{\pm} = E_{\circ} + K_{12} \pm J_{12} \quad \text{A.52}$$

onde temos

$$K_{12} = \langle \phi_1 | V_{12} | \phi_1 \rangle = \langle \phi_2 | V_{12} | \phi_2 \rangle \quad \text{A.53}$$

$$J_{12} = \langle \phi_1 | V_{12} | \phi_2 \rangle = \langle \phi_2 | V_{12} | \phi_1 \rangle$$

K_{12} representa a energia coulombiana e J_{12} a integral de troca. Os autovalores são dados por

$$\Phi_{\pm} = \frac{1}{\sqrt{2}} (\phi_1 \pm \phi_2). \quad \text{A.54}$$

Funções de onda de partículas que possuem spin meio inteiro (*férmions*) são anti-simétricas e partículas com spin inteiro (*bósons*) têm funções de onda simétricas. Para que possamos obter esta anti-simetria combinaremos uma função espacial ϕ com uma função de spin χ de duas formas diferentes (S e A representam respectivamente simétrica e anti-simétrica)

$$\phi_A(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_S(\sigma_1, \sigma_2) \quad \text{A.55}$$

$$\phi_S(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \chi_A(\sigma_1, \sigma_2)$$

Observamos que uma função de spin anti-simétrica deve multiplicar uma função espacial simétrica e uma função de spin simétrica deve multiplicar uma função espacial anti-simétrica. Podemos construir a função de spin simétrica e anti-simétrica utilizando os termos α (*função de onda de spin para cima*) e β (*função de onda de spin para baixo*)

$$\chi_A = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \alpha(2)\beta(1)] \quad \text{A.56}$$

$$\chi_S = \begin{cases} \alpha(1)\alpha(2) \\ \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) + \alpha(2)\beta(1)] \\ \beta(1)\beta(2). \end{cases}$$

Podemos observar que existem três funções de spin simétricas χ_S correspondente a um spin total $S=1$ (*spins paralelos*), e apenas uma única função anti-simétrica χ_A , correspondente a $S=0$ (*spins antiparalelos*). Temos, portanto dois casos

$$\begin{cases} \phi_S \text{ e } \chi_S \rightarrow S=0 \\ \phi_A \text{ e } \chi_S \rightarrow S=1 \end{cases} \quad \text{A.57}$$

As equações A.52 e A.54 possuem o mesmo sinal, logo se a equação A.52 for positiva a parte espacial da função de onda é simétrica e, portanto a função de spin é anti-simétrica ($\uparrow\downarrow$). Neste caso o estado de energia mínima corresponderá a $J_{12} < 0$. Se a equação A.52 for negativa teremos uma função de spin simétrica ($\uparrow\uparrow$) e o estado de mínima energia é obtido para $J_{12} > 0$. Podemos observar que a energia depende das orientações relativas dos spins. Na figura 83 podemos ver que o acoplamento ferromagnético é verificado para os elementos cobalto (*Co*) Níquel (*Ni*) e ferro (*Fe*), ao passo que para o manganês (*Mn*) o acoplamento é antiferromagnético.

O acoplamento entre os dois elétrons pode ser considerado um acoplamento através dos seus spins, uma vez que a conexão entre as partes é indireta. Este acoplamento tem de ser proporcional aos autovalores do produto escalar $\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2$.

Acrescentando os termos $(-2J_{12}\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 - 3J_{12}/2)$ a equação $E_+ = E_0 + K_{12} + J_{12}$ e o termo $(-2J_{12}\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2 + J_{12}/2)$ a equação $E_- = E_0 + K_{12} - J_{12}$, obtemos

$$E_{\pm} = E_0 + K_{12} \pm J_{12} - \frac{1}{2}J_{12} - 2J_{12}\vec{s}_1 \cdot \vec{s}_2. \quad \text{A.58}$$

Para dois átomos, i e j , que tem um elétron cada um, o hamiltoniano de troca é dado por

$$H = -2J_{ij} \sum_{ij} \vec{s}_i \cdot \vec{s}_j \quad \text{A.59}$$

$$H = -2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$$

onde $\vec{S}_i = \sum_i \vec{s}_i$ e $\vec{S}_j = \sum_j \vec{s}_j$ são os spins totais dos átomos i e j respectivamente. Esta

equação é conhecida como o *hamiltoniano de Heisenberg*.

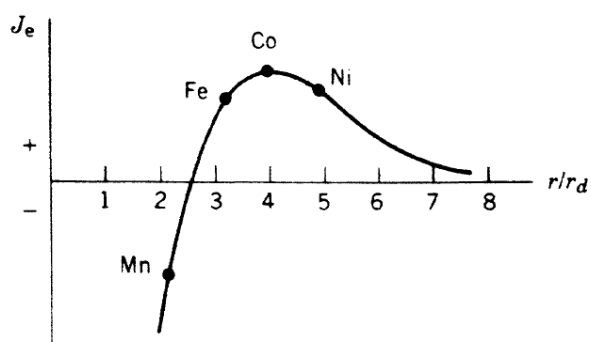


Figura 83: Constante de troca como uma função da distância interatômica r para metais de transição, onde r_d é a distância média de elétrons $3d$ do núcleo. Ferro, cobalto e níquel possuem coeficientes positivos e são ferromagnéticos. O Manganês, ao contrário, é antiferromagnético.

A.2.6 Interação dipolar

A interação dipolar leva em conta os efeitos de anisotropias da amostra. O hamiltoniano que descreve este tipo de interação é dado por

$$H_{dip} = \frac{\sum_{i,j} [\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - 3(\vec{\mu}_i \cdot \hat{r}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \hat{r}_{ij})]}{r_{ij}^3} \quad \text{A.60}$$

onde os índices i e j representam todos os momentos vizinhos. Neste tipo de interação que ocorre é uma tendência de alinhamento dos momentos magnéticos que estão ao longo do eixo paralelo, ou antiparalelo se os momentos magnéticos estão situados num plano perpendicular ao eixo.

A.2.7 Interação de troca indireta – Super troca

Este é o mecanismo que acopla os momentos magnéticos em isolantes e semicondutores. O que ocorre neste tipo de interação é que quando átomos não magnéticos se interpõem aos átomos magnéticos, estes poderão ter suas funções de onda com spins opostos parcialmente polarizados pelas funções de onda dos átomos

magnéticos e como consequência os átomos poderão interagir entre si. Esta interação depende da orientação relativa dos átomos magnéticos e dos átomos não magnéticos. Na maioria das vezes o átomo não magnético é o oxigênio, o que resulta em interações antiferromagnéticas. Na figura 84 é mostrado um exemplo de interação de troca indireta para um sistema formado por um óxido.

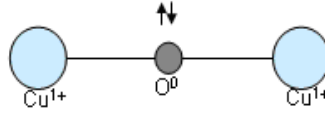


Figura 84: Representação esquemática de uma troca indireta em um óxido.

A.2.8 Interação de troca indireta em metais - RKKY

A interação RKKY ocorre em metais onde existem átomos com momentos magnéticos bem localizados, como exemplo, nas terras raras. Estes momentos localizados polarizam os elétrons do gás de elétrons, levando através desses, informações a outro átomo magnético. A interação resultante é de longo alcance e tem um valor oscilante (Figura 85), de modo que podemos ter, dependendo da distância entre os vizinhos, interações ferromagnéticas ou antiferromagnéticas. O hamiltoniano que descreve a interação RKKY é dado por

$$H_{RKKY} = -J(r)S_i S_j \quad \text{A.61}$$

onde $J(r)$ é dado por

$$J(r) = 6\pi ZJ^2 N(E_F) \left[\frac{\text{sen}(2k_f r)}{(2k_f r)^4} - \frac{\text{cos}(2k_f r)}{(2k_f r)^3} \right] \quad \text{A.62}$$

nesta expressão J é a constante de troca entre os elétrons de condução e os elétrons dos átomos com momentos localizados, k_f é o raio da esfera de Fermi, $N(E_f)$ é a densidade de estados na energia de Fermi e r é a distância entre os átomos com momentos localizados.

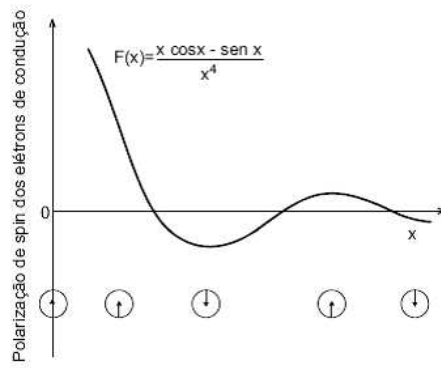


Figura 85: Dependência com a distância da integral de troca na interação indireta em metais, de acordo com o modelo RKKY.

Referências

- [1] R. L. Elsenbaumer, K. Y. Jen, and R. Oboodi, *Synthetic Metals* **15**, 169 (1986).
- [2] S. Hotta *et al.*, *Macromolecules* **20**, 212 (1987).
- [3] M. J. Nowak *et al.*, *Macromolecules* **20**, 965 (1987).
- [4] M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *Synthetic Metals* **14**, 279 (1986).
- [5] J. H. Burroughes *et al.*, *Nature* **347**, 539 (1990).
- [6] S. R. Forrest, *Nature* **428**, 911 (2004).
- [7] G. Malliaras, and R. Friend, *Physics Today* **58**, 53 (2005).
- [8] F. Garnier *et al.*, *Science* **265**, 1684 (1994).
- [9] M. Granstrom *et al.*, *Nature* **395**, 257 (1998).
- [10] D. Delabouglise *et al.*, *New Journal of Chemistry* **12**, 155 (1988).
- [11] N. C. Foulds, and C. R. Lowe, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions I* **82**, 1259 (1986).
- [12] M. Gerard, A. Chaubey, and B. D. Malhotra, *Biosensors & Bioelectronics* **17**, 345 (2002).
- [13] H. Yamato, M. Ohwa, and W. Wernet, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **397**, 163 (1995).
- [14] J. Janata, and M. Josowicz, *Nature Materials* **2**, 19 (2003).
- [15] W. H. Meyer, *Advanced Materials* **10**, 439 (1998).
- [16] H. Bhandari *et al.*, *Polymer International* **58**, 489 (2009).
- [17] G. M. Spinks *et al.*, *Journal of Solid State Electrochemistry* **6**, 85 (2002).
- [18] J. M. Manriquez *et al.*, *Science* **252**, 1415 (1991).
- [19] M. Takahashi *et al.*, *Physical Review Letters* **67**, 746 (1991).
- [20] V. Gadet *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **114**, 9213 (1992).
- [21] J. S. Miller *et al.*, *Advanced Materials* **4**, 498 (1992).
- [22] S. Ferlay *et al.*, *Nature* **378**, 701 (1995).
- [23] S. Decurtins *et al.*, *Inorganic Chemistry* **32**, 1888 (1993).
- [24] B. Pilawa, *Annalen Der Physik* **8**, 191 (1999).
- [25] H. Tamaki *et al.*, *Journal of the American Chemical Society* **114**, 6974 (1992).
- [26] W. J. M. Naber, S. Faez, and W. G. van der Wiel, *Journal of Physics D-Applied Physics* **40**, R205 (2007).
- [27] J. F. Ren *et al.*, *Journal of Applied Physics* **98** (2005).

- [28] W. A. Little, *Physical Review* **134**, A416 (1964).
- [29] V. V. Walatka, M. M. Labes, and Perlstei.Jh, *Physical Review Letters* **31**, 1139 (1973).
- [30] T. Ito, Shirakaw.H, and S. Ikeda, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **12**, 11 (1974).
- [31] C. K. Chiang *et al.*, *Physical Review Letters* **39**, 1098 (1977).
- [32] R. A. Zoppi, and M. De Paoli, *Química Nova* **16**, 560 (1993).
- [33] R. E. Peierls, *Quantum Theory of Solids* (Oxford University, 1955).
- [34] S. Ikehata *et al.*, *Physical Review Letters* **45**, 1123 (1980).
- [35] M. Peo *et al.*, *Solid State Communications* **35**, 119 (1980).
- [36] J. C. Scott *et al.*, *Synthetic Metals* **9**, 165 (1984).
- [37] R. H. Baughman *et al.*, *Chemical Reviews* **82**, 209 (1982).
- [38] J. L. Bredas, and G. B. Street, *Accounts of Chemical Research* **18**, 309 (1985).
- [39] W. P. Su, and J. R. Schrieffer, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America-Physical Sciences* **77**, 5626 (1980).
- [40] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Physical Review Letters* **42**, 1698 (1979).
- [41] J. L. Bredas *et al.*, *Physical Review B* **30**, 1023 (1984).
- [42] D. Bertho, and C. Jouanin, *Physical Review B* **35**, 626 (1987).
- [43] C. Rebbi, *Scientific American* **240**, 92 (1979).
- [44] G. R. Mitchell, F. J. Davis, and C. H. Legge, *Synthetic Metals* **26**, 247 (1988).
- [45] T. A. Skotheim, *Handbook of conducting polymers* (Marcel Dekker, New York, 1986).
- [46] B. I. Schlovskii, and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors* (Springer, New York, 1984).
- [47] G. Tourillon, and F. Garnier, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **135**, 173 (1982).
- [48] G. Tourillon, and F. Garnier, *Journal of the Electrochemical Society* **129**, C136 (1982).
- [49] H. S. Nawa, *Ed. Handbook end Organic Conductive Molecules and Polymers* (Jon Wiley & Sons Chichester, 1997).
- [50] J. W. P. Lin, and L. P. Dudek, *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **18**, 2869 (1980).

- [51] K. Yoshino, S. Nakajima, and R. Sugimoto, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters* **26**, L1038 (1987).
- [52] E. M. Genies, G. Bidan, and A. F. Diaz, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **149**, 101 (1983).
- [53] C. P. Andrieux *et al.*, *Journal of Physical Chemistry* **95**, 10158 (1991).
- [54] S. Tanaka, M. Sato, and K. Kaeriyama, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **185**, 1295 (1984).
- [55] R. J. Waltman, J. Bargon, and A. F. Diaz, *Journal of Physical Chemistry* **87**, 1459 (1983).
- [56] A. Yassar, J. Roncali, and F. Garnier, *Macromolecules* **22**, 804 (1989).
- [57] S. Hotta, *Synthetic Metals* **22**, 103 (1987).
- [58] G. Zotti, and G. Schiavon, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **163**, 385 (1984).
- [59] M. Sato, T. Susumo, and K. Kaeriyama, *Synthetic Metals* **14**, 279 (1986).
- [60] Z. Mandic, L. Duic, and F. Kovacicek, *Electrochimica Acta* **42**, 1389 (1997).
- [61] I. Villareal, E. Morales, and J. L. Acosta, *Polymer* **42**, 3779 (2001).
- [62] G. Tourillon, and F. Garnier, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **22**, 33 (1984).
- [63] J. R. Reynolds, S. G. Hsu, and H. J. Arnott, *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **27**, 2081 (1989).
- [64] P. Marque, J. Roncali, and F. Garnier, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **218**, 107 (1987).
- [65] J. Roncali, A. Yassar, and F. Garnier, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 581 (1988).
- [66] J. Roncali, and F. Garnier, *Nouveau Journal De Chimie-New Journal of Chemistry* **10**, 237 (1986).
- [67] G. Tourillon, and F. Garnier, *Journal of Physical Chemistry* **87**, 2289 (1983).
- [68] K. Imanishi *et al.*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **242**, 203 (1988).
- [69] R. Schrebler *et al.*, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **430**, 77 (1997).
- [70] D. A. Kaplin, and S. Qutubuddin, *Polymer* **36**, 1275 (1995).
- [71] T. F. Otero, H. Grande, and J. Rodriguez, *Synthetic Metals* **83**, 205 (1996).
- [72] M. Brie, R. Turcu, and A. Mihut, *Materials Chemistry and Physics* **49**, 174 (1997).
- [73] A. Czerwinski *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society* **132**, 2669 (1985).

- [74] K. Tanaka, T. Shichiri, and T. Yamabe, *Synthetic Metals* **16**, 207 (1986).
- [75] M. Gholamian, and A. Q. Contractor, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **252**, 291 (1988).
- [76] X. Hu, and L. G. Xu, *Polymer* **41**, 9147 (2000).
- [77] A. F. Diaz, *Chem. Scr.* **17**, 142 (1981).
- [78] K. Kaneto *et al.*, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 382 (1983).
- [79] G. Zotti, S. Cattarin, and N. Comisso, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **235**, 259 (1987).
- [80] T. F. Otero, and E. Delarretazaelain, *Journal De Chimie Physique Et De Physico-Chimie Biologique* **86**, 131 (1989).
- [81] A. J. Downard, and D. Pletcher, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **206**, 147 (1986).
- [82] B. R. Scharifker, E. Garciapastoriza, and W. Marino, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **300**, 85 (1991).
- [83] T. F. Otero, H. Grande, and J. Rodriguez, *Synthetic Metals* **76**, 293 (1996).
- [84] E. E. Havinga, and L. W. Vanhorrssen, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Symposia* **24**, 67 (1989).
- [85] J. Roncali *et al.*, *Journal of Physical Chemistry* **91**, 6706 (1987).
- [86] M. Leclerc, F. M. Diaz, and G. Wegner, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **190**, 3105 (1989).
- [87] A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, and G. P. Gardini, *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 635 (1979).
- [88] K. K. Kanazawa *et al.*, *Synthetic Metals* **1**, 329 (1980).
- [89] J. Heinze, *Top. Curr. Chem.* **152**, 1 (1990).
- [90] J. Heinze, K. Hinkelmann, and M. Land, *DECHEMA Monogr.* **112**, 75 (1988).
- [91] F. Bech, M. Oberst, and R. Jansen, *Electrochim. Acta* **35**, 1841 (1990).
- [92] A. R. Hillman, and E. F. Mallen, *J. Electroanl. Chem.* **243**, 403 (1988).
- [93] U. Barsch, and F. Beck, *Electrochimica Acta* **41**, 1761 (1996).
- [94] M. Skompska *et al.*, *Langmuir* **19**, 2318 (2003).
- [95] M. Reghu *et al.*, *Physical Review B* **49**, 16162 (1994).
- [96] O. Chauvet *et al.*, *Physical Review B* **52**, 13118 (1995).
- [97] M. Ahlskog, M. Reghu, and A. J. Heeger, *Journal of Physics-Condensed Matter* **9**, 4145 (1997).

- [98] S. Masubuchi, T. Fukuhara, and S. Kazama, *Synthetic Metals* **84**, 601 (1997).
- [99] K. Iwasaki, H. Fujimoto, and S. Matsuzaki, *Synthetic Metals* **63**, 101 (1994).
- [100] M. Mito *et al.*, *Physica B* **284**, 1493 (2000).
- [101] M. Mito *et al.*, *Polyhedron* **20**, 1509 (2001).
- [102] K. Mukai, Nishiguc.H, and Y. Deguchi, *Journal of the Physical Society of Japan* **23**, 125 (1967).
- [103] K. Faid, R. Cloutier, and M. Leclerc, *Macromolecules* **26**, 2501 (1993).
- [104] Z. W. Sun, and A. J. Frank, *Journal of Chemical Physics* **94**, 4600 (1991).
- [105] H. M. McConnell, *Journal of Chemical Physics* **39**, 1910 (1963).
- [106] H. M. McConnell, *Proc. Robert A. Welch Found. Conf. Chem. Res.* **11**, 144 (1967).
- [107] H. Fukutome, A. Takahashi, and M. Ozaki, *Chemical Physics Letters* **133**, 34 (1987).
- [108] A. M. S. Macedo *et al.*, *Physical Review Letters* **74**, 1851 (1995).
- [109] K. Yoshizawa *et al.*, *Journal of Chemical Physics* **96**, 5516 (1992).
- [110] J. N. Devine, J. A. Crayston, and J. C. Walton, *Synthetic Metals* **103**, 2294 (1999).
- [111] M. Onoda *et al.*, *Journal of Applied Physics* **73**, 2859 (1993).
- [112] H. S. Nalwa, *Physical Review B* **39**, 5964 (1989).
- [113] F. Sersen *et al.*, *Synthetic Metals* **80**, 297 (1996).
- [114] P. Barta *et al.*, *Physical Review B* **50**, 3016 (1994).
- [115] P. K. Kahol *et al.*, *Synthetic Metals* **135**, 343 (2003).
- [116] Y. Long *et al.*, *Phys. Chem. B* **110**, 23228 (2006).
- [117] N. A. Zaidi *et al.*, *Polymer* **45**, 5683 (2004).
- [118] E. C. Pereira *et al.*, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **226**, 2023 (2001).
- [119] A. C. F. Alessandra, in *Departamento de Química* (UFSCar São Carlos, 2003), T541.37/F727mt.
- [120] A. A. Correa *et al.*, *Synthetic Metals* **121**, 1-3, 1836-1837 (2001).
- [121] O. R. Nascimento *et al.*, *Journal of Physics-Condensed Matter* **20**, 3,035214, (2008).
- [122] J. C. Gallop, *Squid, the Josephson Effects and Superconducting Electronics* (Holt, Rinehart e Winston, New York, 1976).
- [123] O. R. Nascimento *et al.*, *Physical Review B* **67**, 144422, (2003).

- [124] G. Geusken, *Degradation and Stabilization of Polymers* (Applied Science, London, 1975).
- [125] M. S. A. Abdou, and S. Holdcroft, *Chemistry of Materials* **6**, 962 (1994).
- [126] G. Gustafsson *et al.*, *Synthetic Metals* **26**, 297 (1988).
- [127] M. Sandberg, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *Synthetic Metals* **57**, 3587 (1993).
- [128] L. Reich, and S. S. Stivala, *Elements of polymers Degradation* (McGraw-Hill, New York, 1971).
- [129] W. Schanabel, *Degradation and Stabilization of Polymers* (Carl Hanser Verlag, Munik, 1982).
- [130] S. Ostrovsky *et al.*, *Physical Review B* **64** (2001).
- [131] J. S. Miller, and A. J. Epstein, *Angewandte Chemie-International Edition in English* **33**, 385 (1994).
- [132] J. S. Miller, and A. J. Epstein, *Chemical & Engineering News* **73**, 30 (1995).
- [133] J. Roncali, *Chemical Reviews* **92**, 711 (1992).
- [134] S. Rughooputh *et al.*, *Synthetic Metals* **21**, 41 (1987).
- [135] M. Trznadel *et al.*, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **92**, 1387 (1996).
- [136] Y. Li, and R. Qian, *Electroanal. Chem.* **362**, 267 (1993).
- [137] M. Sato, S. Tanaka, and K. Kaeriyama, *Makromolekulare Chemie-Macromolecular Chemistry and Physics* **188**, 1763 (1987).
- [138] M. Skompska, *Electrochimica Acta* **44**, 357 (1998).
- [139] S. Glenis *et al.*, *Synthetic Metals* **75**, 213 (1995).
- [140] G. Zotti, and G. Schiavon, *Synthetic Metals* **31**, 347 (1989).
- [141] M. Skompska, and A. Szkurlat, *Electrochimica Acta* **46**, 4007 (2001).
- [142] P. Lemon, and J. Haigh, *Materials Research Bulletin* **34**, 665 (1999).
- [143] B. Krische, and M. Zagorska, *Synthetic Metals* **28**, C263 (1989).
- [144] D. C. Mattis, *The theory of magnetism I: Statics and dynamics; Solid-State Sciences 17* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Germany, 1981).
- [145] R. M. White, *Quantum theory of magnetism; Solid-State Sciences 32* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, Germany, 1983).