



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**ÉXCITONS E BIPÓLARONS EM POLÍMEROS CONJUGADOS - EFEITOS DE
TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE**

MARCOS ANDRÉ PEREIRA DOS SANTOS

ORIENTADOR:

PROF. GERALDO MAGELA E SILVA

Brasília, DF

2014

**ÉXCITONS E BIPÓLARONS EM POLÍMEROS CONJUGADOS - EFEITOS DE
TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE**

Elaborada por:

MARCOS ANDRÉ PEREIRA DOS SANTOS

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Física.

Aprovada por:

Prof. Geraldo Magela e Silva (Orientador) - IF/UnB

Prof. Paulo Henrique Alves Guimarães - UCB

Prof. Jonathan Fernando Teixeira - IFB

Prof. Antônio Luciano de Almeida Fonseca – IF/UnB

Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto – IF/UnB

Brasília, fevereiro de 2014.

Prof. Demétrio Antônio da Silva Filho

Coordenador de Pós-Graduação

Instituto de Física

TESE DE DOUTORADO

**ÉXCITONS E BIPÓLARONS EM POLÍMEROS CONJUGADOS - EFEITOS DE
TEMPERATURA NAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE**

MARCOS ANDRÉ PEREIRA DOS SANTOS

Tese apresentada à Pós-Graduação do
Instituto de Física da Universidade de
Brasília como parte dos requisitos para
obtenção do grau de doutor em Física.

Orientador: Prof. Geraldo Magela e Silva

Brasília, DF

2014

*Dedico este trabalho aos meus pais,
Amaury (in memoriam) e Therezinha,
a quem tudo devo.*

AGRADECIMENTOS

Dedico meus agradecimentos a todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho:

- a Deus;
- ao Prof. Geraldo Magela e Silva, pela orientação;
- aos meus familiares, pelo apoio nas minhas decisões;
- aos professores R. Gargano, Pedro de Oliveira, Wiliam da Cunha;
- aos demais professores da Pós-graduação, que colaboraram na minha formação acadêmica;
- aos colegas de pós-graduação da UnB (Luiz Ribeiro, Edson Nunes, Leão, Rodolpho Leite, Igo Torres, Leander Michels, Giovanni Grassi, Nádia Melo, Rafael, entre outros).
- aos funcionários da secretaria da Pós-graduação, Sandra Patrícia e Thalles Nascimento;
- à Capes pelo apoio financeiro durante minha formação.

RESUMO

Nos últimos anos, polímeros conjugados têm atraído a atenção da indústria e do meio acadêmico, pois apresentam propriedades metálicas e semicondutoras, alta flexibilidade, além de baixo custo de produção. A descoberta de eletro-luminescência nesses materiais é uma de suas aplicações que despertam muito interesse. Neste trabalho, apresentamos um estudo da dinâmica de bipólarons e de éxcitons, com uso de uma versão modificada do modelo SSH para a inclusão de efeitos de temperatura e campo elétrico, para investigar as mudanças nas propriedades de um poliacetileno. A dinâmica é investigada por meio do método de evolução não-adiabático. Foram avaliadas as alterações nas propriedades. Para isso, analisou-se a estrutura de configuração das ligações, da densidade de carga, densidades de *spin*, na presença de efeitos de temperatura e campo elétrico. As simulações foram de colisões entre pólarons, entre bipólarons, colisão de um pólaron com um éxciton elevado ao primeiro estado excitado, éxcitons elevados ao segundo e terceiro estados excitados. Com o estudo, determinamos o comportamento da mobilidade na propagação de pólarons, bipólarons e éxcitons na cadeia.

Abstract

In recent years, conjugated polymers have attracted attention from industry and academy, as they present metallic and semiconducting properties, high flexibility and low cost of production. The discovery of electroluminescence in these materials is one of their applications that arouse much interest. We present a study of the dynamics of pólaron, bipolarons and éxcitons, using a modified SSH model to include effects of temperature and electric field to investigate the changes in the properties of a conjugated polymer version. The dynamics is investigated using a method of non-adiabatic evolution. We assessed changes in the properties by making an analysis of the structure of the connections configuration, charge density, *spin* density, the presence of effects of temperature and electric field. The settings were evaluated by making use of periodic boundary conditions, and impurities. The simulations were about collisions between pólaron, between bipolarons, collision of a polaron with an exciton of the first, of the second and of the third excited states. With this study, we found significant results concerning the behavior of the mobility in the propagation of polarons, bipolarons and excitons in the chain.

SUMÁRIO

1- Introdução	1
1.1- Polímeros Conjugados.....	3
1.2-Poliacetileno	4
2- Sólitons, Pólarons, Bipólarons, Éxcitons	6
2.1- Sólitons.....	6
2.2- Pólarons.....	8
2.3- Bipólarons	9
2.4- Éxcitons.....	11
3- Fundamentação Teórica	14
3.1- Invariância translacional e a aproximação <i>tight-binding</i>	14
3.2- Princípio de anti-simetria e os determinantes de Slater.....	18
3.3- Segunda Quantização.....	20
3.4-O modelo SSH.....	29
3.4.1- Rede dimerizada.....	30
3.4.2-Defeitos estruturais em polímeros conjugados.....	35
4- Metodologia	36
4.1- Hamiltoniana SSH estendida.....	36
4.2-Dinâmica.....	40
5- Resultados	40
5.1-Influência da densidade de bipólarons sobre as propriedades de transporte em condutores orgânicos termalizados.....	40
5.2-Éxcitons em polímeros com efeitos de temperatura.....	45

5.2.1- Poliacetileno a zero kelvin.....	46
5.2.2- Espalhamento de um pólaron com um éxciton a zero kelvin.....	49
5.2.3-Espalhamento de um pólaron com um éxciton com efeitos de temperatura.....	54
5.3- Éxciton de segundo estado excitado com temperatura de 300K.....	57
6-Conclusões	60
Referências	62

1. INTRODUÇÃO

Neste capítulo expomos um histórico de polímeros condutores e uma revisão teórica de portadores de carga nesses materiais. Além disso, apresentamos o objetivo do trabalho.

O efeito fotovoltaico, a conversão de luz solar em energia elétrica, tem sido explorado desde 1839, e em 1954, Chapin *et al.* [01] com uma junção *p-n* de silício cristalino obteve uma conversão de 6% de energia solar. A partir de então, essa nova tecnologia de obtenção de energia desponta para obtenção de materiais com uma maior eficiência. Em 1986, Tang [02] desenvolveu uma heterojunção simples de célula fotovoltaica orgânica com uma eficiência de 1% na conversão de energia, significando um grande marco para a ciência moderna. Com o avanço das pesquisas, polímeros conjugados de alta pureza permitiram um processo de fabricação mais simples [03,04]. O processo de obtenção a baixa temperatura, a flexibilidade, a leveza e o baixo custo de produção são algumas das vantagens dos semicondutores orgânicos sobre os inorgânicos. Os polímeros semicondutores apresentam uma estrutura de átomos de carbono com hibridização sp^2 ao longo dela e assim possuem orbital molecular π . A conjugação desse orbital π ao longo da estrutura resulta na formação de orbitais moleculares delocalizados e níveis eletrônicos, além de determinar as propriedades ópticas e eletrônicas da molécula. O *overlap* do orbital molecular π entre moléculas adjacentes ou cadeias de polímeros caracteriza o acoplamento eletrônico intermolecular, que representa parâmetro chave de mobilidade dos portadores de carga. Em um semicondutor cristalino inorgânico, o caráter tridimensional e a rigidez da rede levam a uma alta mobilidade, mas, nos semicondutores orgânicos, o fraco

acoplamento eletrônico intermolecular e o grande acoplamento elétron-rede (levando a uma acentuada geometria de relaxação) e efeitos de desordem levam a uma pequena mobilidade de portadores de carga devido à localização e à formação de pólarons [05].

Ao comparar a operação de uma célula solar orgânica com uma célula convencional inorgânica baseada numa junção *p-n*, verificamos que nas células inorgânicas, o passo importante é a captura dos portadores de carga, antes que eles se recombinem, e nas células orgânicas o importante é dissociar o éxciton antes que ele decaia ao estado fundamental. Isso requer que sua difusão aconteça de forma rápida até a heterojunção doador/aceitador (D/A), local onde a dissociação é eficiente em materiais puros. Por isso, a espessura das camadas orgânicas é comparável ao comprimento de difusão do éxciton. Outro fator importante, a camada de semicondutores orgânicos, quando muito fina, a luz incidente não é absorvida de modo eficiente, apesar de dispositivos baseados em pentaceno terem sido mostrados recentemente exibindo éxcitons com um grande comprimento de difusão (70 nm) [06].

Nos polímeros conjugados, a largura da banda de absorção pode atingir 1 eV. Uma vez que promovido a um estado excitado, o sistema conjugado relaxa, atingindo sua geometria de equilíbrio formando um éxciton. Comparado aos semicondutores inorgânicos, a absorção de um fóton em temperatura ambiente em materiais conjugados não leva a portadores de cargas livres, mas neutros, pois éxcitons são constituídos do par elétron-buraco. Por esta razão, há dois componentes, um doador de elétrons e um aceitador de elétrons, que são necessários para promover a geração de portadores de carga. Éxcitons são neutros, portanto, não sofrem influência de um campo elétrico, e a propagação acontece por movimentos aleatórios. Eles precisam atingir a interface D/A antes que decaiam ao estado

fundamental. Os éxcitons do tipo singleto movem-se mais rápido que os do tipo tripleto e também decaem rapidamente para o estado fundamental. A eficiência em atingirem a interface doador-aceitador é dependente do sistema [07].

Chen *et al.* conseguiram em seu trabalho dissociar o éxciton na presença de um campo elétrico e adição de impurezas, utilizando um método de evolução não-adiabático. A intensidade de campo elétrico é muito alta, $E=7,9\text{mV}/\text{Å}$ (sem impurezas) e $E=5,7\text{ mV}/\text{Å}$ (com impurezas), comparada às utilizadas em dispositivos reais [08].

1.1. Polímeros Conjugados

Os polímeros conjugados são macromoléculas que apresentam alternância de ligações químicas simples (σ) e duplas (σ e π) ao longo de sua cadeia, sendo que a ligação π é responsável pelas propriedades que tornam esses materiais candidatos de um grande potencial para aplicações em optoeletrônica. A interação entre cadeias de polímeros é fraca, do tipo *wan der Walls*. Quando um polímero conjugado apresenta uma cadeia bastante longa, os orbitais π (ligante) e π^* (antiligante) dão origem a bandas de energia, sendo que a primeira delas possui todos os estados eletrônicos ocupados e a segunda, todos os estados eletrônicos desocupados. Na linguagem da física do estado sólido, estas bandas são chamadas, respectivamente, de banda de valência e de banda de condução. Mas em física molecular é comum usar a terminologia HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) para os estados no limite superior da banda de valência e no limite inferior da banda de condução, respectivamente. A diferença entre a energia do nível LUMO e a energia do nível HOMO é chamada de "gap" de energia do

sistema.

Na próxima seção, veremos o poliacetileno, que é um dos vários polímeros conjugados existentes, utilizado em nossas simulações.

1.2. Poliacetileno

Durante décadas, polímeros foram considerados materiais isolantes. Em 1971, Hideki Shirakawa [09] obteve a síntese do poliacetileno. O subsequente sucesso na dopagem deste polímero criou, então, os polímeros condutores, estabelecendo o campo de metais sintéticos.

O poliacetileno é um polímero conjugado baseado em átomos de carbono e hidrogênio. As unidades de CH formam uma estrutura de rede quase unidimensional. Três dos quatro orbitais dos carbonos são hibridizados em sp^2 , duas ligações do tipo σ ligam os carbonos vizinhos ao longo da estrutura 1 D, enquanto o terceiro liga o carbono ao hidrogênio. O ângulo de 120° entre essas três ligações pode gerar dois possíveis arranjos de carbonos: *trans*-poliacetileno (figura 1.1, a) e *cis*-poliacetileno (figura 1.1, b), com dois ou quatro monômeros por célula unitária, respectivamente. A estrutura *trans*-poliacetileno no seu estado fundamental é composta de ligações curtas e longas, alternadamente. Esta estrutura é termodinamicamente mais estável que o *cis*-poliacetileno. Em qualquer dos isômeros, o elétron de valência restante tem uma simetria de orbital $2 p_z$ perpendicular ao plano definido pelos outros três.

Se todos os comprimentos de ligação fossem iguais, o *trans*-(CH)_x puro seria um metal quase-1D com uma banda semi preenchida. Assim o sistema é instável com respeito à dimerização, a instabilidade de Peierls [10], no qual grupos CH adjacentes movem-se em

direção aos outros, formando alternadamente ligações curtas (duplas) e longas (simples) [11], baixando a energia do sistema.

O interesse em polímeros conjugados aumentou consideravelmente após a descoberta de que a condutividade elétrica aumenta substancialmente sob dopagem eletroquímica, ou seja, dopados com agentes de oxidação ou redução, fazendo-os tornarem-se condutores. Essa descoberta conferiu a Alan Heeger, Alan MacDiarmid e Hideki

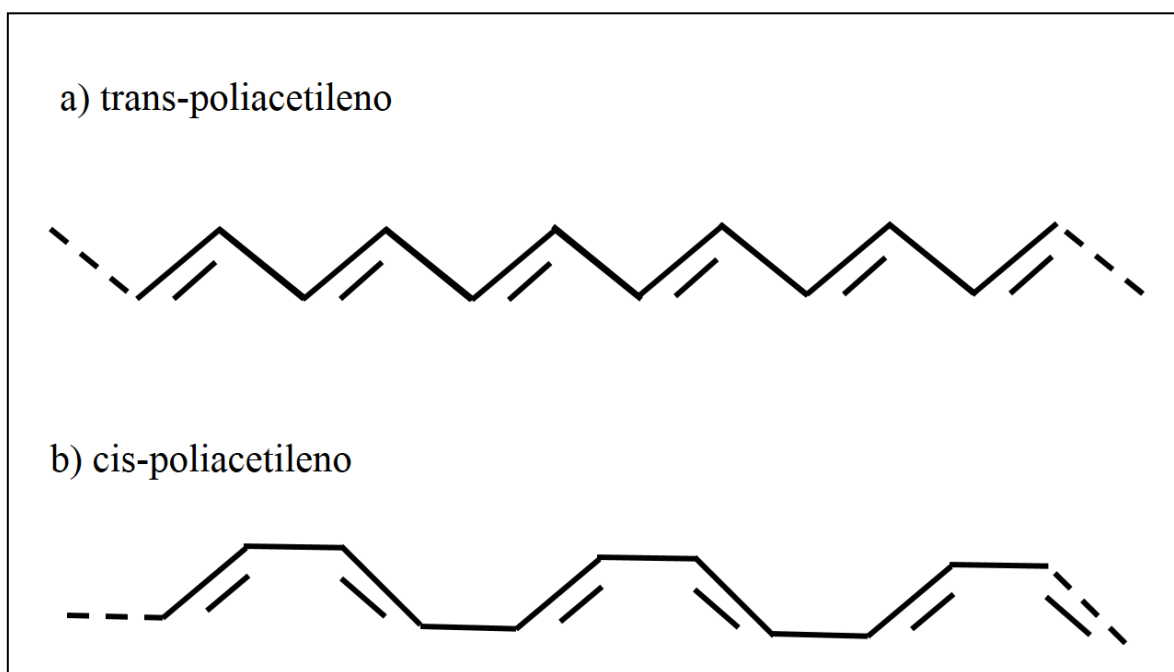


Figura 1.1- a) configuração do trans-poliacetileno, b) cis-poliacetileno

Shirakawa o prêmio Nobel de química do ano 2000. Em 1979, Su, Schrieffer e Heeger propuseram que a condutividade do poliacetileno estava relacionada com defeitos estruturais [12,13].

Na década de 80, muitos grupos de pesquisas da academia e indústria, investigaram propriedades ópticas e semicondutoras de pequenas moléculas π -conjugados e polímeros, abrindo um novo caminho aos emergentes campos dos plásticos e da fotônica [14].

Polímeros conjugados são materiais promissores de aplicações optoeletrônicas, assim como células solares e diodos emissores de luz, porque exibem importantes propriedades de semicondutores combinadas com flexibilidade mecânica, baixo custo e fácil processamento [15]. O objetivo da pesquisa em dispositivos optoeletrônicos baseados em orgânicos não é o de alcançar ou exceder o nível de desempenho da tecnologia do silício, mas de possibilitar a fabricação de dispositivos optoeletrônicos, ou parte deles, até reduzir custos e ou permitir novas funcionalidades complementares em dispositivos (isto é, flexibilidade mecânica, resistência ao impacto e transparência óptica) que são difíceis de alcançar com o silício [16].

Após a obtenção do poliacetileno, foram sintetizados muitos outros polímeros com estruturas químicas mais complexas, mas ainda com a alternância de ligações. Estes novos polímeros conjugados ainda tinham características de semicondutor, quando puros, mas quando dopados obtiveram condutividade em níveis metálicos.

Os defeitos estruturais no polímero funcionam como portadores de cargas, reagindo a um campo elétrico externo com um movimento ordenado na rede. Estas excitações serão sólitons, pólarons, bipólarons e éxcitons [17, 18, 19], que trataremos na próxima seção.

O objetivo neste trabalho é analisar as alterações nas propriedades e a estabilidade, nos defeitos do tipo pólaron, bipólaron e éxciton, em *cis* poliacetileno, quando sujeitos a efeitos de temperatura e campo elétrico.

2. SÓLITONS, PÓLARONS, BIPÓLARONS E ÉXCITONS.

2.1. Sólitons

Defeito do tipo sólitons, ocorre uma inversão no padrão de dimerização da cadeia. As ligações do tipo simples começam a diminuir de tamanho, enquanto as ligações do tipo duplas aumentam. Uma inversão da fase de dimerização é obtida, figura 2.1.1.

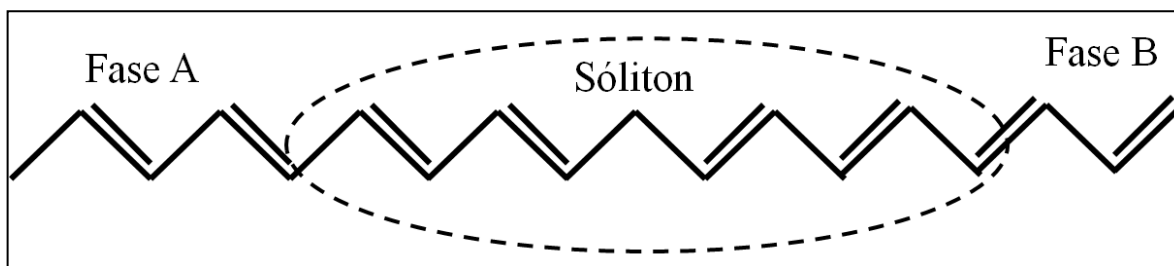


Figura 2.1.1: Defeito do tipo sóliton. Inversão do padrão de dimerização. De um lado do Sóliton existe uma fase “A” onde as ligações duplas começam em sítios pares e acabam em sítios ímpares, e do outro lado existe uma fase “B”, onde as ligações duplas começam em sítios ímpares e acabam em sítios pares.

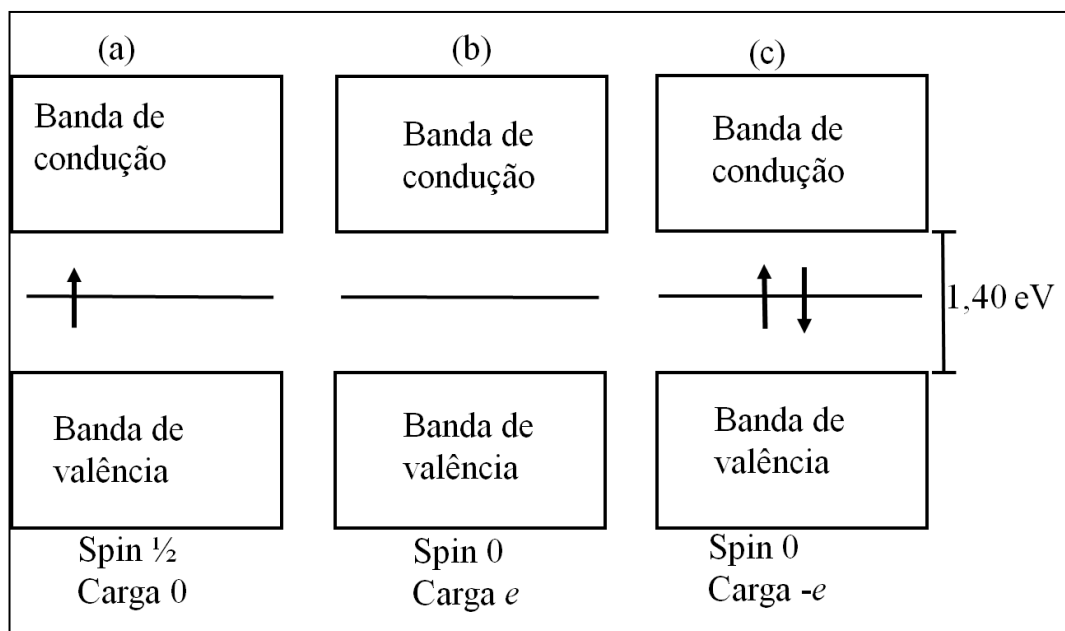


Figura 2.1.2: Estrutura de bandas do poliacetileno com um sóliton. (a) sóliton neutro. (b) sóliton positivo e (c) sóliton negativo.

Os sólitons no polímero apresentam as seguintes propriedades: sóliton de spin $\frac{1}{2}$ e carga

zero, sólito de spin 0 e carga $+e$ e sólito de spin 0 e carga $-e$. Na figura 2.1.2, pode-se observar uma representação do esquema das bandas de valência e condução para o poliacetileno com um sólito. O defeito tipo sólito é associado ao aparecimento de um nível de energia no meio do *gap*.

2.2. Pólarons

Defeitos do tipo pólaron podem transportar carga e spin. Um pólaron tem carga $\pm e$, e spin $\pm 1/2$. No defeito tipo pólaron, as ligações simples começam a diminuir de comprimento e as ligações duplas aumentam, porém, antes que ocorrer a inversão no padrão de dimerização, as ligações simples voltam a aumentar de tamanho e as ligações duplas a diminuir o comprimento, não alterando a fase de ligações da cadeia antes e depois do pólaron, figura 2.2.1.

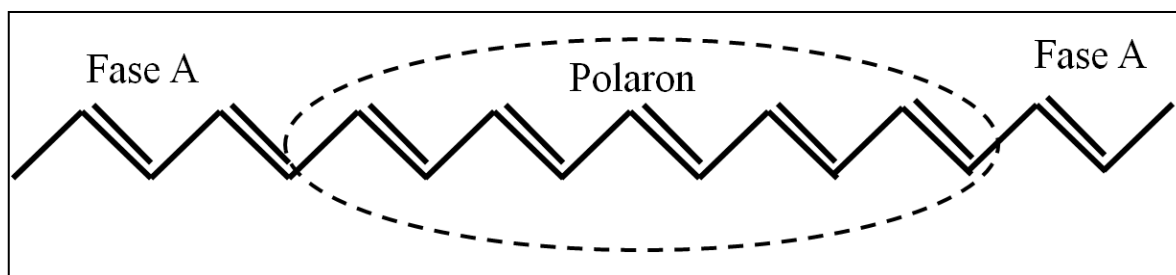


Figura 2.2.1 Defeito tipo pólaron. Não ocorre a inversão de fase de dimerização.

Ao defeito tipo pólaron é associado ao aparecimento de dois níveis de energia no interior do *gap*. Um nível próximo à banda de condução e outro próximo à banda de valência, como representado na figura 2.2.2. A carga do pólaron é determinada pela ocupação destes níveis, sendo que para uma cadeia com um pólaron, o nível de Fermi é ocupado por apenas um elétron. O pólaron possui carga e uma densidade de spin diferente

de zero associada ao defeito, então responde a campos magnéticos e elétricos simultaneamente. Quando se adiciona a interação Coulombiana na hamiltoniana SSH, os dois níveis de energia p^1 e p^2 associados ao pólaron, que eram degenerados para elétrons com spin *up* e spin *down*, tornam-se não-degenerados, surgindo quatro níveis de energia associados ao defeito: $p^1\uparrow$, $p^1\downarrow$, $p^2\uparrow$, $p^2\downarrow$.

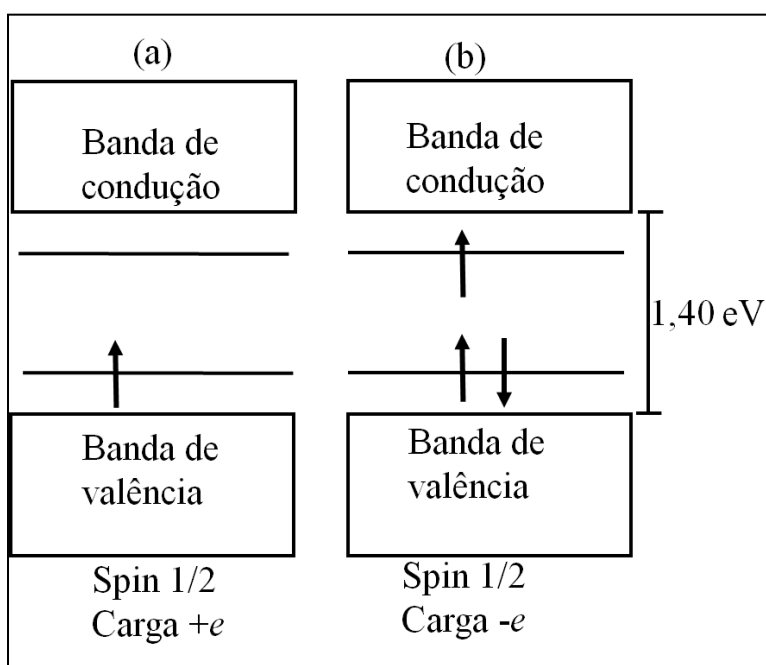


Figura 2.2.2 Esquema de bandas para o pólaron no poliacetileno. Podem ser observados dois níveis de energia no interior do gap associados ao pólaron. A ocupação destes níveis determina a carga e o spin, (a) pólaron positivo, (b) pólaron negativo.

2.3. Bipolarons

São defeitos estruturais semelhantes aos defeitos do tipo pólaron, pois a fase de dimerização da cadeia antes e depois do defeito é a mesma e também existem dois níveis

dentro do *gap* associados a quase-partícula. No caso do bipólaron, as possíveis ocupações dos níveis de energia no interior do *gap*, são diferentes do caso do pólaron. No defeito do bipólaron, o nível de Fermi sempre possui dois elétrons, sendo que o pólaron só possui um elétron de valência. Então, o bipólaron possui carga $\pm 2e$ e possui spin 0 , como representado na figura 2.3.1. Estes defeitos do tipo bipólaron também respondem a campo elétrico movendo-se na cadeia.

Os níveis de energia associados ao bipólaron se localizam mais afastados das bandas se comparados com os níveis de energia no interior do *gap* associados aos pólarons.

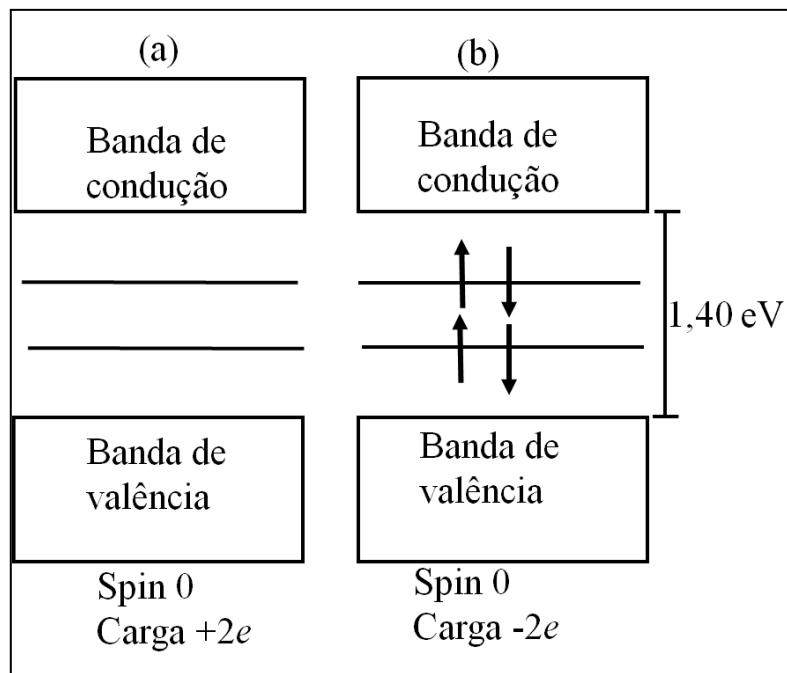


Figura 2.3.1: Esquema de bandas para o bipólaron. Os níveis de energia no interior do *gap* associados ao bipólaron se encontram mais distantes das bandas que os níveis de energia associados ao pólaron. (a) bipólaron positivo; (b) bipólaron negativo.

O modelo de Brazovskii-Kirova (BK) [20], dá um descrição destas excitações, adicionando um termo de quebra de simetria, levantando a degenerescência do estado

fundamental [21].

2.4 Éxcitons

Um éxciton é um estado ligado de um elétron e um buraco devido à interação Coulombiana entre ambos. Ele pode mover-se através do cristal transportando energia de excitação, mas é eletricamente neutro. Como consequência, o éxciton não contribui diretamente para a condutividade elétrica. Por causa da atração coulombiana entre o par, um estado tipo hidrogênio (ou tipo positrônio) é formado. Contudo, a energia de ligação é muito menor, e a distância elétron-buraco muito maior do que de um átomo de hidrogênio, devido aos efeitos da blindagem e das massas efetivas dos constituintes no material. O estudo de éxcitons em polímeros conjugados tem sido frequentemente inspirado pelo tratamento de éxcitons em estruturas semicondutores 3-D. Uma excitação partícula-buraco da banda de valência à banda de condução em um semicondutor deixa um buraco positivamente carregado na banda de valência e um elétron carregado negativamente na banda de condução. A atração Coulombiana entre essas partículas resulta em estados ligados, ou éxcitons. Em semicondutores 3-D os éxcitons são fracamente ligados, com grande separação entre a partícula-buraco, e são descritos por modelo hidrogenoide. Éxcitons, neste limite, são conhecidos como éxcitons *Mott-Wannier*.

Esse modelo de elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência também pode ser aplicado aos polímeros conjugados [22]. Em polímeros conjugados, aplica-se o modelo hidrogenoide em 1-D. Entretanto, a diferença entre 3-D e 1-D é que em uma dimensão, o primeiro estado excitado (chamado de mais baixo estado ligado) é

geralmente uma ligação forte, com uma pequena separação partícula-buraco. Assim éxcitons fortemente ligados são aparentemente éxcitons de *Frenkel* em cristais moleculares, que são excitações intra atômicas delocalizadas. Finalmente, em cristais moleculares, o termo éxciton Mott-Wannier é usualmente reservado para éxcitons com uma separação muito grande partícula-buraco.

Por simplicidade, entretanto, preferimos denotar todos os éxcitons formados por estados ligados dos elétrons da banda de condução e buracos da banda de valência como éxcitons de Mott-Wannier, identificando que esse termo inclui ambos os éxcitons de raio pequeno e grande.

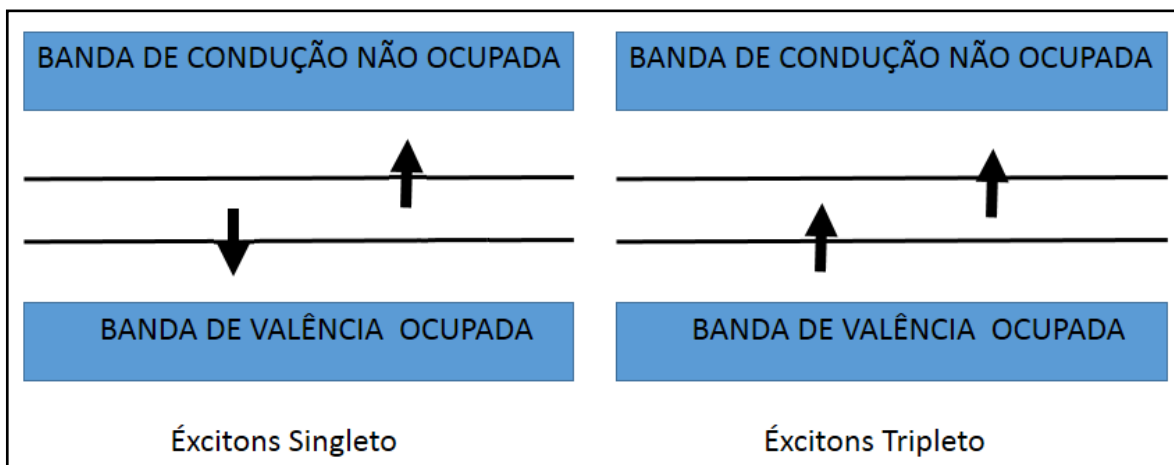


Figura 2.4.1- Diagrama do espectro de energia de éxcitons singleto e tripleto.

O oposto, limite de forte acoplamento, é também usado para descrever éxcitons em polímeros conjugados [23]. Neste limite uma lacuna separa o elétron removido do elétron adicionado. As excitações partícula-buraco ligadas são assim éxcitons de Mott-Hubbard. Um modelo unidimensional hidrogênico também se aplica nesse limite [24].

Em polímeros conjugados, há dois modos de formar éxcitons, por fotogeração

(absorção de um fóton) ou injeção de um elétron e um buraco por eletrodos [25]. Dessa forma, é possível formar éxcitons radiativos do tipo singleto, de número de *spin* 0, e éxcitons não radiativos do tipo tripleto, de números de spin $-1,0,1$. A taxa de formação de éxcitons é um processo dependente do spin, sendo um rendimento de 25% de singletos e 75% tripletos. Mas, em um estudo de colisão induzida [26], este limite é quebrado. Após a colisão, houve a formação de éxcitons carregados do tipo tripleto radiativos, emitindo fluorescência. A figura 2.4.1 mostra o diagrama do espectro de energia do éxciton singleto e tripleto.

3. Fundamentação Teórica

3.1. Invariância translacional e a aproximação *Tight-Binding*

Polímeros exibem uma periodicidade, permitindo que sejam feitos cálculos em escala nano métrica, em que se pode levar em consideração a estrutura atômica desse tipo de material. A aproximação *Tight-Binding* é muito utilizada para estudar polímeros. Nesse tipo de aproximação, considera-se a interação com os primeiros vizinhos. Os polímeros são tratados de forma unidimensional. A periodicidade é descrita por uma simetria de translação no sistema.

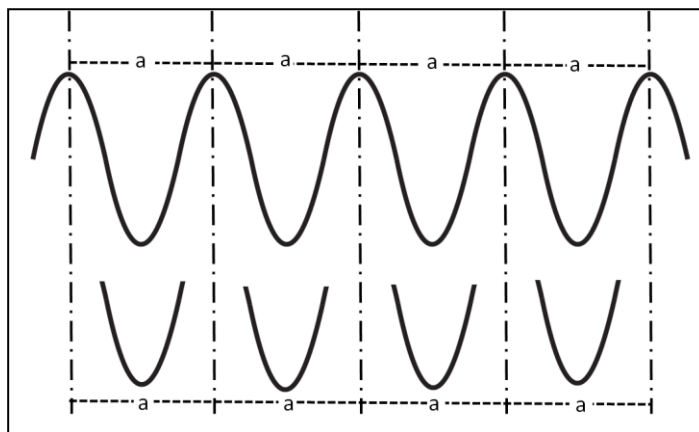


Figura 3.1.1- a parte superior representa potencial periódico de uma cadeia unidimensional com uma barreira potencial finita; já a parte inferior representa o potencial periódico de uma cadeia unidimensional com uma barreira de potencial infinita entre dois vizinhos.

O operador de translação $\tau(l)$ tem a seguinte propriedade:

$$\tau^+(l)x\tau(l) = x+l \quad (3.1)$$

Um hamiltoniano não é invariante sobre translação $\tau(l)$, em que l é arbitrário. Entretanto, quando l coincide com o período do potencial a , pode-se observar que

$$\tau^+(a)V(x)\tau(a)=V(x+a)=V(x). \quad (3.2)$$

Portanto, a energia cinética é invariante sobre translação, e o operador translação $\tau(a)$ é um operador unitário,

$$\tau^+(a)H\tau(a)=H, \quad (3.3)$$

$$[H,\tau(a)]=0 \quad (3.4)$$

O hamiltoniano e o operador de translação podem ser simultaneamente diagonalizados. O operador de translação é unitário, mas não é hermitiano. Sendo assim, seus autovalores são números complexos de módulo 1.

Considerando um $ket |n\rangle$ dado por $C_n^+ | \rangle$. O ket representa um elétron no n -ésimo sítio da rede. Tendo um potencial periódico com uma barreira de potencial alta entre os sítios adjacentes, a função de onda $\langle x | n \rangle$ é finita somente dentro do sítio n . Desse modo, o $ket |n\rangle$ é um estado fundamental da hamiltoniana com energia E_0 . Ou seja, $H |n\rangle = E_0 |n\rangle$. Também são autoestados de mesma energia, estados localizados em qualquer sítio da rede. Então, trata-se de uma combinação linear de autoestados $|n\rangle$, mas também é um autoestado desse hamiltoniano.

Percebe-se que o $ket |n\rangle$ não é autoestado do operador de translação:

$$\tau(a)|n\rangle = |n+1\rangle. \quad (3.5)$$

Onde o ket $|\theta\rangle$ dado por:

$$|\theta\rangle = \sum_n e^{i\theta n} |n\rangle \quad (3.6)$$

Fazendo aplicação do operador de translação $\tau(a)$:

$$\tau(a)|\theta\rangle = \sum_n e^{i\theta n} \tau(a)|n\rangle = \sum_n e^{i\theta n} |n+1\rangle = \sum_n e^{i\theta(n-1)} |n\rangle = e^{-i\theta} |\theta\rangle. \quad (3.7)$$

Ao ser uma cadeia unidimensional de barreira de potencial infinita entre sítios adjacentes, o ket $|\theta\rangle$ é autovalor do operador translação $\tau(a)$ com autovalor $e^{-i\theta}$, e autoestado da hamiltoniana com autovalor E_0 .

Considerando um caso real, em que a barreira de potencial não seria infinita entre sítios adjacentes, a função de onda $\langle x|\theta\rangle$ não é localizada. A aproximação *Tight-Binding* considera somente a interação com os primeiros vizinhos. Logo,

$$\langle n|H|n'\rangle = \begin{cases} E_0, & \text{se } n=n' \\ -\Delta, & \text{se } n=n'\pm 1 \\ 0, & \text{para os demais casos} \end{cases}$$

$$H|n\rangle = E_0|n\rangle - \Delta|n-1\rangle - \Delta|n+1\rangle. \quad (3.8)$$

Aplicando H em $|\theta\rangle$:

$$H|\theta\rangle = [E_0 - 2\Delta \cos \theta] |\theta\rangle. \quad (3.9)$$

Uma cadeia com barreira de potencial finita entre os sítios da rede, fazendo uso da aproximação de *Tight-Binding*, o ket $|\theta\rangle$, é também autoestado de H com autovalor variando entre $E_0 - 2\Delta$ e $E_0 + 2\Delta$. O significado físico de θ é obtido se analisando a

função de onda $\langle x|\theta\rangle$.

$$\begin{aligned}\langle x|\tau(a)|\theta\rangle &= \langle x-a|\theta\rangle, \text{ aplicando } \tau(a) \text{ à esquerda,} \\ &= e^{-i\theta}\langle x|\theta\rangle, \text{ aplicando } \tau(a) \text{ à direita.}\end{aligned}$$

Para esse caso, tem-se:

$$\langle x-a|\theta\rangle = e^{-i\theta}\langle x|\theta\rangle. \quad (3.10)$$

Sendo $\theta = ka$, uma solução é:

$$\langle x|\theta\rangle = e^{-kx}u_k(x). \quad (3.11)$$

Sendo a condição,

$$e^{ik(x-a)}u_k(x-a) = e^{ik(x-a)}u_k(x). \quad (3.12)$$

Então,

$$u_k(x-a) = u_k(x). \quad (3.13)$$

Sendo a condição o Teorema de Bloch, a função de onda para $|\theta\rangle \equiv |k\rangle$ é uma onda plana, a qual pode ser caracterizada pelo vetor k e modulada por uma função periódica $u_k(x)$.

Sendo que θ varia entre $-\pi$ e π , e k varia entre $-\pi/a$ e π/a . Como o vetor k varia nesta região, pode-se interpretá-lo como um vetor do espaço recíproco na primeira zona de Brillouin. Nesse caso, o autovalor da energia é dado por:

$$E(k) = [E_0 - 2\Delta \cos(ka)]. \quad (3.14)$$

Considerando que se trata de um sistema de muitos elétrons, o princípio de exclusão de Pauli impede que dois elétrons com o mesmo *spin* ocupem o mesmo autoestado $|k\rangle$.

3.2. Princípio da Antissimetria e os Determinantes de Slater

Pode-se obter uma teoria satisfatória com o intuito de solucionar o problema de muitas partículas levando em consideração o princípio da antissimetria: “Uma função de onda de muitos elétrons deve ser antissimétrica com respeito a uma troca das coordenadas (posição e *spin*) de quaisquer dois elétrons”, ou seja,

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N). \quad (3.17)$$

Isso pode ser colocado, na formulação proposta, pelos determinantes de Slater.

Então, será definido como um orbital a função de onda de uma única partícula com um único elétron. O orbital espacial $\psi_i(r)$ é função do vetor posição \mathbf{r} . Essa coordenada descreve a distribuição espacial de um elétron, na qual a probabilidade de encontrá-lo em um volume dr é dada por $|\psi_i(r)|^2 dr$. Essas funções assumem uma forma ortonormal, isto é,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{ij}, \quad (3.18)$$

em que δ_{ij} é o delta de *Kronecker*, e o asterisco “*” indica uma operação de conjugação complexa. Escolhendo orbitais espaciais que formem uma base, pode-se escrever qualquer função como

$$f(r) = \sum_{i=1}^{\infty} b_i \psi_i(r) \quad (3.19)$$

onde os coeficientes b_i são as componentes de $f(r)$ na base $\{\psi_i\}$. Assim, deve-se introduzir o *spin* para completar a descrição da função de onda do elétron. Tem-se:

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi'(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (3.20)$$

em que as funções α e β são os *spins up* e *down*, respectivamente, e $\chi(x)$ representa a nova representação dos orbitais.

Considerando mais de um elétron, isto é, funções de onda de N -elétrons inicialmente sem interação mútua, o hamiltoniano fica:

$$H = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (3.21)$$

em que $h(i)$ representa o operador de energia cinética do elétron i . Dessa maneira, tem-se que:

$$h(i)\chi_j(x_i) = \varepsilon_j \chi_j(x_i), \quad (3.22)$$

Então, é obtido que a função de onda do sistema de N elétrons não interagentes é dada pelo produto das funções de onda dos orbitais eletrônicos.

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_N). \quad (3.23)$$

Assim, o problema eletrônico pode ser resolvido fazendo com que os elétrons não interajam ou que a interação possa ser avaliada de maneira média, sendo que uma constante somada ao hamiltoniano não influencia na solução. A função de onda Ψ é dada pelo produto de Hartree como na equação (3.23).

Observe que o produto de Hartree não satisfaz o princípio da antissimetria. Para obter funções antissimétricas, deve ser considerado o determinante de Slater:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_j(x_2) \\ \dots & \dots & \dots & \cdot \\ \dots & \dots & \dots & \cdot \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix}, \quad (3.24)$$

o fator $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ aparece para manter a função de onda normalizada.

3.3. Segunda Quantização

O formalismo de segunda quantização associa a propriedade de antissimétrica da função de onda a determinados operadores. Logo, não é preciso utilizar, de forma explícita, o determinante. Para tratar de sistemas de muitos corpos, como sistemas fermiônicos, esse formalismo parece ser conveniente.

Relaciona-se a um operador criação a^\dagger cada orbital. Assim, define-se a ação desse operador em um determinante de Slater $|\chi_k \dots \chi_l\rangle$ qualquer, como

$$a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (3.25)$$

Desse modo, a^\dagger cria um elétron no orbital χ_i . Observe que a ordem de aplicação de dois operadores é muito importante, pois

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_i^\dagger |\chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (3.26)$$

e,

$$a_j^\dagger a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_j^\dagger |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_j \chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = -|\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (3.27)$$

em que a última igualdade se justifica pelo princípio de antissimetria próprio do determinante de Slater. Considere a adição às equações (3.26) e (3.27):

$$(a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger) |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0. \quad (3.28)$$

Por construção, o determinante de Slater é arbitrário e se tem, então:

$$\{a_j^\dagger, a_i^\dagger\} = a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger = 0 \quad (3.29)$$

isto é, o anticomutador de quaisquer dois operadores criação é sempre nulo. Pela propriedade (3.29) se tem que

$$a_j^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_j^\dagger \quad (3.30)$$

e que para trocar a ordem de aplicação dos operadores, basta substituir o sinal do operador $a_i^\dagger a_j^\dagger$. Observa-se igualmente que, se os índices forem iguais,

$$a_i^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_i^\dagger = 0 \quad (3.31)$$

é impossível criar dois elétrons em um mesmo orbital. Isso resgataria naturalmente o princípio de exclusão de Pauli.

Considere-se um estado $|K\rangle$ qualquer, de forma que

$$|K\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle, \quad (3.32)$$

claramente

$$|K\rangle = a_i^\dagger |\chi_j\rangle. \quad (3.33)$$

Pelo adjunto, tem-se:

$$(|K\rangle)^\dagger = (a_i^\dagger |\chi_j\rangle)^\dagger = \langle \chi_j | (a_i^\dagger)^\dagger \equiv \langle \chi_j | a_i = \langle K | \quad (3.34)$$

multiplicando por $|K\rangle$, é possível obter:

$$\langle K | K \rangle = \langle \chi_j | a_i | \chi_i \chi_j \rangle = 1 \quad (3.35)$$

com o estado $|K\rangle$ é normalizado. Como $\langle \chi_j | \chi_j \rangle = 1$, para manter a formulação coerente,

tem-se

$$a_i |\chi_i \chi_j\rangle = |\chi_j\rangle. \quad (3.36)$$

Dessa forma, define-se, como operador aniquilação, a_i o adjunto do operador criação, $(a_i^\dagger)^\dagger$. Analogamente, é possível ter a atuação do operador a_i dada por

$$a_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (3.37)$$

Para tanto, o operador aniquilação destrói um elétron no orbital χ_i . A aplicação do operador a_i só é possível se existir um elétron no orbital χ_i , e esse deve se situar imediatamente à esquerda do determinante de Slater. Se não, devem ser trocadas as colunas do determinante até que o orbital esteja na posição desejada, como colocado pela equação (3.38),

$$a_i |\chi_k \chi_l \chi_i\rangle = -a_i |\chi_i \chi_l \chi_k\rangle = -|\chi_l \chi_k\rangle = |\chi_k \chi_l\rangle \quad (3.38)$$

Com o objetivo de se obter a relação de anticomutação, é preciso ser considerado o adjunto da equação (3.37), de forma que

$$a_j a_i + a_i a_j = 0 = \{a_j, a_i\}. \quad (3.39)$$

Assim,

$$a_j a_i = -a_i a_j \quad (3.40)$$

e a troca na ordem de aplicação de dois operadores aniquilação pode ser feita apenas com a troca de sinal. Se $i = j$ tem-se,

$$a_i a_i = -a_i a_i = 0 \quad (3.41)$$

Portanto, não é possível aniquilar o elétron duas vezes. Consequentemente, é impossível aniquilar um elétron de um orbital se esse elétron não existir no determinante de Slater, ou

seja,

$$a_i |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0 \text{ se } i \notin \{k, \dots, l\}. \quad (3.42)$$

O modo como esses dois operadores a_i e a_i^\dagger se relacionam é muito importante num contexto da mecânica quântica. Considerando a ação do operador $(a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i)$ agindo em um determinante de Slater arbitrário sem o orbital χ_i , tal que

$$\begin{aligned} (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_l\rangle &= a_i a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= a_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= |\chi_k \dots \chi_l\rangle \end{aligned}$$

Pode ser observado que, se o χ_i já estiver ocupado, tem-se

$$\begin{aligned} (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle &= a_i^\dagger a_i |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle \\ &= -a_i^\dagger a_i |\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= -a_i^\dagger |\dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= -|\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle \end{aligned} \quad (3.43)$$

Assim, nota-se que, nos dois casos, resgatam-se os mesmos determinantes. Em função disso,

$$a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i = 1 = \{a_i, a_i^\dagger\}. \quad (3.44)$$

Considere-se agora o caso $(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_l\rangle$ quando $i \neq j$. Nesse caso, é preciso analisar o determinante em que o orbital χ_i estiver ocupado e χ_j não, sendo que as

equações (3.31) e (3.42) anulam de imediato o contrário. No caso em que $i \in \{k...l\}$ e $j \notin \{k...l\}$ é obtido

$$\begin{aligned}
(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle &= -(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
&= -a_i |\chi_j \chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - a_j^\dagger |\dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
&= a_i |\chi_i \chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
&= |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
&= 0
\end{aligned} \tag{3.45}$$

Assim,

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = 0 = \{a_i, a_j^\dagger\} \quad i \neq j. \tag{3.46}$$

Essa equação, juntamente com a equação (3.44) resulta na relação de anticomutação:

$$a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i = \delta_{ij} = \{a_i, a_j^\dagger\}. \tag{3.47}$$

Dessa forma, todas as propriedades expressas dos determinantes de Slater estarão nas relações dos operadores de aniquilação e criação. É preciso utilizar o estado de vácuo $| \rangle$, que representa um sistema sem elétrons, para colocar um certo determinante de Slater no formalismo da segunda quantização.

O estado de vácuo é normalizado, isto é,

$$\langle | \rangle = 1, \tag{3.48}$$

e tem as seguintes propriedades,

$$a_i | \rangle = 0 = \langle | a_i^\dagger. \tag{3.49}$$

A construção de qualquer estado pode ser feita se aplicando o operador criação

sucessivamente, tal que

$$|\chi_i\rangle = a_i^\dagger | \rangle \quad (3.50)$$

e, de modo geral,

$$a_i^\dagger a_k^\dagger \dots a_l^\dagger | \rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (3.51)$$

Sendo assim, é possível representar, em segunda quantização, um determinante de Slater, satisfazendo o princípio de antissimetria. E, ainda, nenhum conhecimento das propriedades de determinantes é necessário para manipular esse formalismo.

Desse modo, há dois tipos de operadores os quais podem descrever o problema de muitas partículas. O primeiro tipo é a soma de operadores de uma partícula, ou seja,

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (3.52)$$

em que $h(i)$ representa qualquer operador que envolve apenas a i -ésima partícula. Esse operador contém variáveis dinâmicas que dependem apenas da posição ou *momentum* da partícula em questão (energia cinética, atração núcleo elétron, entre outros). O segundo tipo é a soma de operadores de duas partículas,

$$\hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N v(i, j) = \sum_{i<j} v(i, j), \quad (3.53)$$

em que $v(i, j)$ representa um operador que depende da posição ou do momento da i -ésima e da j -ésima partícula. Um exemplo desse tipo de operador é o de interação Coulombiana, em que

$$v(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.54)$$

Deve-se expressar os operadores de muitas partículas \hat{O}_1 e \hat{O}_2 em termos dos

operadores aniquilação e criação, para não utilizar os determinantes de forma direta. Esses representam a hamiltoniana completa de um problema de muitos elétrons. A expressão da hamiltoniana, em segunda quantização, é dada por,

$$\begin{aligned}\hat{O}_1 &= \sum_{ij} \langle i|h|j \rangle a_i^\dagger a_j \\ \hat{O}_2 &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|v|kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k,\end{aligned}\tag{3.55}$$

em que \hat{O}_2 descreve a repulsão Coulombiana total entre elétrons, sendo as somas sobre todos os orbitais $\{\chi_i\}$. Observa-se que as integrais de um e dois elétrons aparecem explicitamente. A forma desses operadores é independente do número de elétrons. Uma das vantagens da segunda quantização é que o tratamento de um problema de muitos elétrons é feito da mesma maneira. Isso torna essa formulação adequada para sistemas infinitos.

3.4. O Modelo SSH

Su, Schrieffer e Heeger, em 1979 [27], propuseram, em seu modelo *Tight-Binding* modificado, um sistema basicamente unidimensional com alternância das ligações simples e duplas, figura (3.4.1). Nesse sistema, a condutividade do poliacetileno estaria relacionada com defeitos presentes na sua estrutura, e esses defeitos apareceriam com maior facilidade quando o material fosse dopado [12]. Tais defeitos, carregados na estrutura do poliacetileno, moviam-se na cadeia quando se aplicava um campo elétrico.

Existem dois isômeros do poliacetileno, o *cis* e o *trans*. No isômero *cis*, um eventual defeito causaria a separação da cadeia em duas partes, com estruturas e energias um pouco diferentes. No caso do *trans*-poliacetileno, o defeito separa duas regiões com a mesma energia. Nesse isômero, a temperatura ambiente pode ser suficiente para deslocar o defeito

pela rede. Os elétrons σ , no poliacetileno, são responsáveis pelas ligações covalentes fortes entre os núcleos carbono-carbono e carbono-hidrogênio, que são de ordem de 3 eV. Esse tipo de ligação é responsável pela estrutura do poliacetileno.

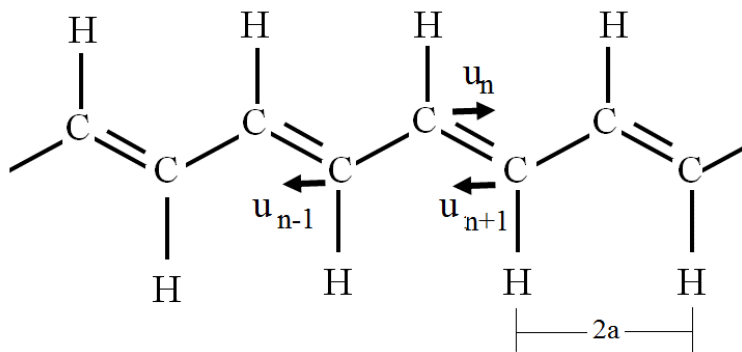


Figura 3.4.1-Transpoliacetileno dimerizado com as coordenadas u_n .

Os elétrons π também participam nas ligações químicas, mas formam ligações menos localizadas, as ligações π , da ordem de 1 eV. Essas são formadas pelo *overlap* de dois orbitais atômicos adjacentes $2P_z$, sendo esses perpendiculares ao plano da molécula, e, ainda ligações fracas. As referidas ligações são responsáveis pela alternância das ligações simples e duplas, ou seja, pela formação de dímeros.

Nota-se que, na figura (3.4.1), as coordenadas u_n são os deslocamentos no eixo x dos grupos CH em relação à posição não dimerizada da rede. Então, para o estado fundamental, que é dimerizado, se $u_n > 0$, tem-se $u_{n+1} < 0$. Devido à aproximação de interação, apenas entre primeiros vizinhos e unidimensionalidade da cadeia, essa coordenada deslocamento é a única necessária para descrição do sistema. A figura (3.4.1) ilustra o *trans*-poliacetileno e a coordenada relativa de uma das fases. Para uma cadeia

dimerizada $|u_{n+1} - u_n| \cong 0,08\text{\AA}$, o parâmetro a é aproximadamente $1,22\text{\AA}$.

O modelo proposto é uma extensão do *Tight-Binding*, em que a interação entre as cadeias é desprezada. Desse modo, o poliacetileno é considerado como um sistema unidimensional. É, igualmente, desprezado o acoplamento entre os elétrons σ e π . O grupo CH , que tem 6 graus de liberdade, nesse modelo, é descrito apenas pela sua translação na direção da cadeia, visto que, em uma aproximação de primeira ordem, não estão ligadas com a dimerização da cadeia considerando-se o acoplamento entre os elétrons π na aproximação de campo médio, sem efeitos de correlação. Já na base de orbitais atômicos, para os elétrons π , todos os elementos de matriz são desconsiderados, com exceção dos primeiros vizinhos.

Os deslocamentos u_n são muito pequenos com relação às dimensões das ligações $u_n \approx 0,04\text{\AA}$. A energia potencial associada aos elétrons σ pode ser expandida em uma série de Taylor, e a soma truncada em segunda ordem:

$$E_\sigma = E_\sigma(0) + \sum_n \frac{\partial E_\sigma}{\partial (u_{n+1} - u_n)} (u_{n+1} - u_n) + \sum \frac{1}{2!} \frac{\partial^2}{\partial (u_{n+1} - u_n)^2} (u_{n+1} - u_n)^2 + \dots \quad (3.55)$$

O primeiro termo da expansão é constante. Portanto, é possível tomá-lo como zero. O segundo termo se anula, pois a expansão é feita em torno de um ponto com derivada primeira nula. Devido à simetria das coordenadas u_n , pode-se tomar os coeficientes dos termos de segunda ordem da expansão iguais a K , aproximando esse potencial pelo potencial de osciladores harmônicos,

$$E_\sigma = \frac{1}{2} \sum_n K (u_{n+1} - u_n)^2. \quad (3.56)$$

Os elétrons π tratados na aproximação *tight-Binding* têm a integral de *hopping*, que

é amplitude de probabilidade de encontrar o elétron no sítio vizinho, dada pela equação

$$t_{n+1,n} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n), \quad (3.57)$$

na qual t_0 é integral de *hopping* para a rede não dimerizada, e α o acoplamento elétron-fônon. Como o comprimento das ligações varia muito pouco, essa expansão de primeira ordem, para a integral de troca, é uma boa aproximação (ver figura (3.6.2)). A energia cinética associada aos grupos *CH*, em que M é a massa do grupo *CH*, é dada por

$$E_k = \sum_n \frac{M}{2} \dot{u}_n^2. \quad (3.58)$$

Assim, tem-se o Hamiltoniano *SSH* em segunda quantização [29],

$$H = -\sum_{ns} (t_{n,n+1} C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + t_{n,n+1}^\dagger C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s}) + \frac{1}{2} \sum_n K (u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2, \quad (3.59)$$

em que $C_{n,s}^\dagger$ ($C_{n,s}$) criam (destroem) elétrons π com spin s no n -ésimo grupo *CH*.

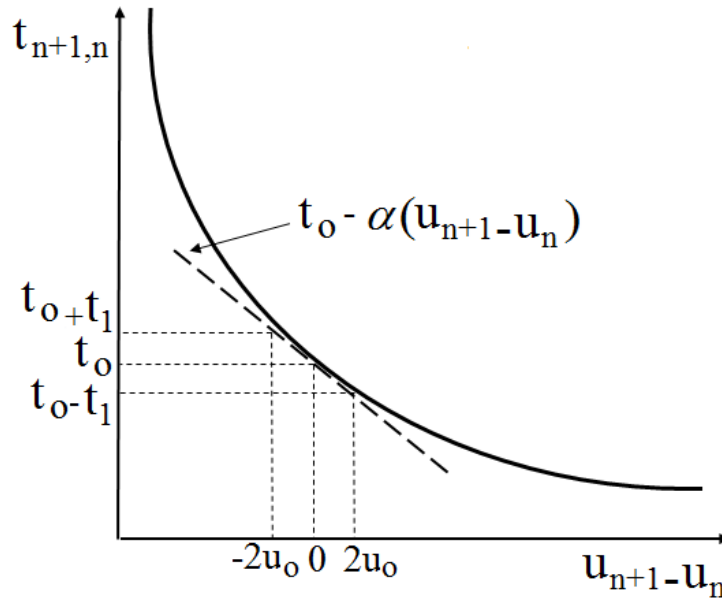


Figura 3.4.2- Integral de *hopping* como uma função da diferença das coordenadas de dimerização.

3.4.1. Rede Dimerizada

No modelo *SSH*, uma cadeia real (de aproximadamente 3000 sítios) pode ser aproximada por uma cadeia com um número finito de N sítios e condições de contorno periódicas. O primeiro passo, para investigar a rede perfeitamente dimerizada, é estabelecer essas condições de contorno.

Uma rede perfeitamente dimerizada pode ser tratada na aproximação de Born-Oppenheimer com as coordenadas u_n consideradas da seguinte forma:

$$u_n = (-1)^n u, \quad (3.60)$$

com u constante, o que torna a cadeia sempre dimerizada. Com isso, tem-se, para o termo de *hopping*,

$$t_{n,n+1} = t_0 + 2\alpha u (-1)^n, \quad (3.61)$$

com

$$(u_{n+1} - u_n)^2 = 4u^2, \quad (3.62)$$

No caso de estado fundamental, a energia cinética é desprezada, levando o Hamiltoniano à seguinte equação,

$$H^d(u) = -\sum_{ns} \left[t_0 + (-1)^n 2\alpha u \right] (C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s}) + 2NKu^2 \quad (3.63)$$

Fazendo uso das condições de contorno periódicas para uma cadeia com N grupos *CH*, o comprimento da cadeia é dado por: $L = Na$ com o potencial periódico e com período $2a$ devido à alternância entre ligações simples e duplas. Usando um esquema de zonas de

Brillouin reduzido, com $-\frac{\pi}{2a} \leq k \leq \frac{\pi}{2a}$, faz-se a seguinte transformação:

$$\begin{aligned} C_{ks}^v &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikan} C_{ns}, \\ C_{ks}^c &= \frac{-i}{\sqrt{N}} \sum_n (-1)^n e^{ikan} C_{ns}. \end{aligned} \quad (3.64)$$

Para essa zona reduzida, obtém-se a seguinte propriedade da expansão de Fourier:

$$\sum_k \left(e^{ikan} + (-1)^n e^{ikan} \right) = 0. \quad (3.65)$$

Essa propriedade é utilizada na inversão da transformação linear (3.64)

$$C_{ns} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k \left[e^{-ikan} \left(C_{ks}^v + i(-1)^n C_{ks}^c \right) \right] \quad (3.66)$$

Substituindo a transformação acima na Hamiltoniana, tem-se, como resultado:

$$\begin{aligned} H^d(u) &= -\sum_{n,s} \sum_{k,k'} \frac{1}{N} \left\{ t_0 \left[e^{ika} e^{i(k-k')an} \left(C_{k,s}^v C_{k',s}^v - C_{k,s}^c C_{k',s}^c \right) + e^{-ika} e^{-i(k-k')an} \left(C_{k',s}^{v\dagger} C_{k,s}^v - C_{k',s}^{c\dagger} C_{k,s}^c \right) \right] \right. \\ &+ 2\alpha u i \left[e^{ika} e^{i(k-k')an} \left(C_{k,s}^{v\dagger} C_{k',s}^c + C_{k,s}^{c\dagger} C_{k',s}^v \right) + e^{-ika} e^{-i(k-k')an} \left(C_{k',s}^{v\dagger} C_{k,s}^c + C_{k',s}^{c\dagger} C_{k,s}^v \right) \right] \\ &+ i t_0 \left[(-1)^n e^{ika} e^{i(k-k')an} \left(C_{k,s}^{v\dagger} C_{k',s}^c + C_{k,s}^{c\dagger} C_{k',s}^v \right) + (-1)^n e^{-ika} e^{-i(k-k')an} \left(C_{k',s}^{v\dagger} C_{k,s}^c + C_{k',s}^{c\dagger} C_{k,s}^v \right) \right] \\ &\left. + 2\alpha u \left[(-1)^n e^{ika} e^{i(k-k')an} \left(C_{k,s}^{v\dagger} C_{k',s}^v - C_{k,s}^{c\dagger} C_{k',s}^c \right) + (-1)^n e^{-ika} e^{-i(k-k')an} \left(C_{k',s}^{v\dagger} C_{k,s}^v - C_{k',s}^{c\dagger} C_{k,s}^c \right) \right] \right\} \quad (3.67) \end{aligned}$$

Se a soma no índice n for feita, observando que:

$$\sum_n e^{i(k-k')an} = \delta_{k,k'} \quad (3.68)$$

e

$$\sum_n (-1)^n e^{i(k-k')an} = \sum_n e^{i(k-k'+\pi)an}, \quad (3.69)$$

a hamiltoniana se transforma em:

$$H^d(u) = \sum_{n,s} \left[2t_0 \cos(ka) (C_{k,s}^{c\dagger} C_{k,s}^c - C_{k,s}^{v\dagger} C_{k,s}^v) + 4\alpha u \sin(ka) (C_{k,s}^{c\dagger} C_{k,s}^v + C_{k,s}^{v\dagger} C_{k,s}^c) \right] + 2NKu^2. \quad (3.70)$$

No entanto, ainda é preciso definir novos operadores a_{ks}^c e a_{ks}^v , para completar a diagonalização da hamiltoniana da cadeia dimerizada. Isso pode ser feito da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} a_{ks}^v \\ a_{ks}^c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_k & -\beta_k \\ \beta_k^* & \alpha_k^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{ks}^v \\ c_{ks}^c \end{pmatrix} \quad (3.71)$$

no qual

$$|\alpha_k|^2 + |\beta_k|^2 = 0, \quad (3.72)$$

e calcular os parâmetros α_k e β_k que diagonalizam a hamiltoniana. Os parâmetros são obtidos do seguinte modo:

$$\begin{aligned} \alpha_k &= \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon_k}{E_k} \right) \right]^{1/2} \\ \beta_k &= \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_k}{E_k} \right) \right]^{1/2} \text{sinal}(k) \end{aligned} \quad (3.73)$$

em que

$$\epsilon_k = 2t_0 \cos(ka), \quad (3.74)$$

$$\Delta_k = 4\alpha u \sin(ka), \quad (3.75)$$

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2}. \quad (3.76)$$

Tornando a hamiltoniana diagonal, em que é representada em termos dos operadores a_{ks}^v e a_{ks}^c :

$$H^d(u) = \sum_{n,s} E_k (a_{k,s}^{c\dagger} a_{k,s}^c - a_{k,s}^{v\dagger} a_{k,s}^v) + 2NKu^2. \quad (3.77)$$

A energia para o estado fundamental calculada pelo somatório:

$$\begin{aligned} E_0(u) &= \sum_{k,s} E_k + 2NKu^2 \\ &= \sum_{k,s} \sqrt{(2t_0 \cos(ka))^2 + (4\alpha u \sin(ka))^2} + 2NKu^2, \end{aligned} \quad (3.78)$$

no qual o apóstrofe na somatória tem o significado de soma apenas sobre os níveis ocupados. Integrando essa soma, obtém-se:

$$\begin{aligned} E_0(u) &= -\frac{2L}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2a}} \sqrt{(2t_0 \cos(ka))^2 + (4\alpha u \sin(ka))^2} dk + 2NKu^2 \\ &= -\frac{4Nt_0}{\pi} E(1-z^2) + \frac{NKt_0^2 z^2}{2\alpha^2} \end{aligned} \quad (3.79)$$

em que $E(1-z^2)$ é uma integral elíptica de segunda espécie, $z = \frac{2\alpha u}{t_0}$. Expandindo a

integral elíptica para z pequeno:

$$E_0(z) = -\frac{4Nt_0}{\pi} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\ln(4)}{|z|} - \frac{1}{2} \right) z^2 + \dots \right] + \frac{NKt_0^2 z^2}{2\alpha^2}. \quad (3.80)$$

Essa energia possui um máximo local em $u = 0$, e a energia dos elétrons π sempre é menor do que a energia dos elétrons σ . A solução $u = 0$ representa uma cadeia não dimerizada. Truncando a expansão da integral elíptica, para z pequeno, é possível encontrar um valor u_0 , o qual minimiza a energia:

$$u_0 = \frac{2t_0}{\alpha} e^{-\left(1 + \frac{\pi K t_0}{4\alpha^2}\right)}. \quad (3.81)$$

Com u_0 , é possível encontrar a densidade de estados por *spin* da rede perfeitamente

dimerizada,

$$\rho_0(E) = \frac{L}{2\pi |dE_k / dk|} = \begin{cases} \frac{(N/\pi)|E|}{\left[(4t_0^2 - E^2)(E^2 - \Delta^2) \right]^{1/2}}, & \Delta \leq |E| \leq 2t_0 \\ 0, & \text{outro caso} \end{cases}$$

Em que o parâmetro do *gap* Δ é definido como:

$$\Delta = \Delta_{\frac{\pi}{2a}} = 2\alpha u. \quad (3.82)$$

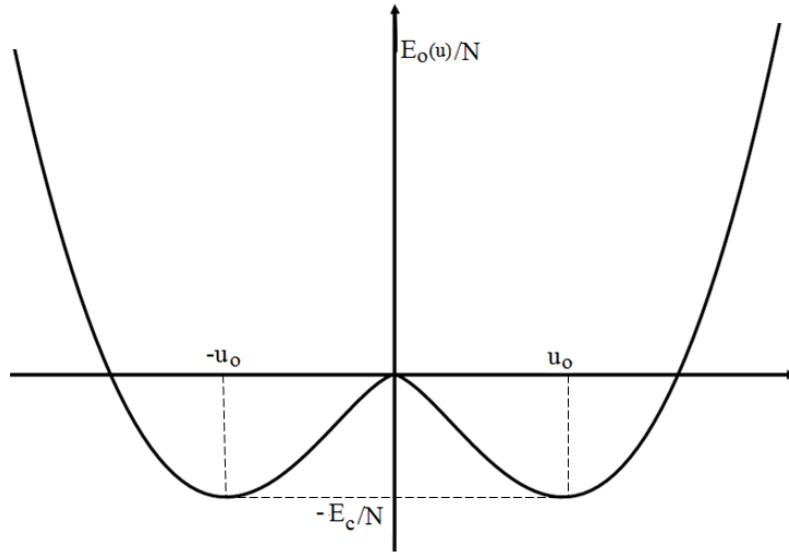


Figura 3.4.3- Energia por grupo *CH* plotado como uma função das coordenadas u_n .

Com a energia minimizada por u_0 , pode-se calcular a região proibida de energia: $-\Delta_0 \leq E \leq \Delta_0$. A largura do *gap* é dada por $2\Delta_0$, em que $\Delta_0 = \Delta_{\frac{\pi}{2a}}(u_0) = 8\alpha u_0$. Escolhendo os parâmetros, tomando o valor $K = 21eV$, a largura da banda dos elétrons π é dada por $W_{\pi} = 4t_0 = 10eV$, sendo $\alpha = 4.1eV / \text{Å}$, e a diferença entre os comprimentos das ligações simples e duplas é dada por $y_0 = \pm 0.073 \text{Å}$. Então, o estado fundamental do poliacetileno

dimerizado apresenta dupla degenerescência com uma excitação elementar correspondente a uma parede de domínio.

3.4.2. Defeitos estruturais em polímeros conjugados

Os defeitos estruturais alteram o padrão de dimerização da cadeia de uma forma particular, concentrando carga e spin.

Com o intuito de analisar o padrão de ligações, definiu-se o parâmetro de ordem \bar{y} como:

$$\bar{y} = \frac{(-1)^i}{4} (-y_{i-1} + 2y_i - y_{i+1}), \quad (3.83)$$

sendo $\bar{y} \equiv u_{i+1} - u_i$.

E a densidade média de carga $\bar{\rho}$, é definida da seguinte forma:

$$\bar{\rho}_i = 1 - \frac{\rho_{i-1} + 2\rho_i + \rho_{i+1}}{4}. \quad (3.84)$$

4. METODOLOGIA

4.1 Hamiltoniana SSH Estendida

São introduzidos no modelo SSH a ação de um campo elétrico externo e é desprezada a interação Coulombiana no sítio e entre sítios vizinhos. Na integral de *hopping*, foi introduzida a ação de um campo externo. Foi empregado o seguinte Hamiltoniano para descrever o sistema [28]:

$$H = H_0 + H_{\text{int}}, \quad (4.1)$$

em que,

$$H_0 = -\sum_{i,s} (t_{i,i+1} C_{i+1,s}^\dagger C_{i,s} + H.c.) + (u_{i+1} - u_i)^2 + \sum_i \frac{M}{2} \dot{u}_i^2 \quad (4.2)$$

e

$$t_{i,i+1} = e^{-i\gamma A} \left[\left(1 + (-1)^n \delta_0 \right) t_0 - \alpha (u_{i+1} - u_i) \right], \quad (4.3)$$

com

$C_{i,s}^\dagger$ ($C_{i,s}$) é o operador criação (destruição) de um elétron π com spin s no i -ésimo sítio,

$n_{i,s} \equiv C_{i,s}^\dagger C_{i,s}$ é o operador número. $t_{i,i+1} = e^{-i\gamma A} \left[\left(1 + (-1)^n \delta_0 \right) t_0 - \alpha (u_{i+1} - u_i) \right]$, em que t_0 é a

integral de *hopping* entre os sítios primeiros-vizinhos na cadeia não dimerizada, e A é o

potencial vetor. O calibre do potencial vetor é escolhido de forma que a relação com o

campo elétrico seja dada por: $E = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t}$. Sendo $\gamma = \frac{ea}{\hbar c}$, em que e é o valor absoluto da

carga do elétron, a é a constante de rede, e c a velocidade da luz. α é o acoplamento

elétron-fônon. M é a massa do grupo $C-H$. K é a constante elástica de uma ligação σ . O termo δ_0 é o termo de quebra de simetria de Brazovskii-Kirova [29], o qual permite a extensão do modelo aos polímeros de simetria *cis*.

Utilizaram-se, como parâmetros, valores aceitos para polímeros conjugados:

$$t_0 = 2.5eV, K = 21eV \text{ \AA}^{-2}, \alpha = 4.1eV \text{ \AA}^{-1}, U \text{ varia de zero até } 1.8t_0, V = U/2, a = 1.22 \text{ \AA},$$

$$\delta_0 = 0.05t_0, \text{ e uma energia de fônon } \hbar\omega_0^{-1} = \hbar(4/KM)^{1/2} = 0.16eV.$$

Com método de aproximação de Hartree-Fock, diagonalizou-se a hamiltoniana. A dinâmica do sistema é feita a partir de um estado inicial autoconsistente. O sistema encontra-se, inicialmente, em um estado estacionário e, ao aplicar-se um campo elétrico, analisa-se a dinâmica.

4.2) Dinâmica

Integrando a equação de Schrödinger, dependente do tempo, a dinâmica eletrônica é realizada.

A dinâmica da parte nuclear é feita com as equações de Euler-Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{u}_i} \right) - \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial u_i} = 0, \quad (4.5)$$

em que

$$\langle L \rangle = \langle T \rangle - \langle V \rangle. \quad (4.6)$$

A equação (4.5) leva a

$$M\ddot{u} = F_i(t). \quad (4.7)$$

Para incluir efeitos de temperatura, uma equação canônica de Langevin é utilizada,

introduzindo um termo de flutuação $\zeta(t)$ e um termo de dissipação γ , em que se assumiu que $\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = \delta(t-t')$, e a relação entre $\zeta(t)$, γ e a temperatura T do sistema é dada pelo Teorema de Flutuação Dissipação, $B = 2k_B T \gamma M$.

Dessa maneira,

$$M\ddot{u}_i = -\gamma\dot{u}_i + \zeta(t) + F_i \equiv \tilde{F}_i(t) \quad (4.8)$$

em que

$$\begin{aligned} \tilde{F}_i(t) = & -K \left[2u_i(t) - u_{i+1}(t) - u_{i-1}(t) \right] \\ & + \alpha \left[e^{i\gamma A(t)} (B_{i,i+1} - B_{i-1,i}) + e^{-i\gamma A(t)} (B_{i+1,i} - B_{i,i-1}) \right], \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$e B_{i,i'} \equiv \sum_{k,s} \psi_{k,s}^*(i,t) \psi_{k,s}(i',t).$$

Com o propósito de se realizar a dinâmica, um estado inicial autoconsistente foi preparado. Ao ser realizado, consideraram-se as condições de contorno periódicas. O estado inicial foi tomado em equilíbrio ($E=0$). Portanto, tem-se $\dot{u}_i = 0$ para todos os sítios no estado inicial.

Resolveram-se as equações do movimento pela discretização da variável tempo com um passo Δt . O passo no tempo Δt foi escolhido tal que a mudança de $u_i(t)$ e $A(t)$, durante o intervalo, fosse sempre muito pequena na escala eletrônica. Introduzindo autoestados de uma partícula em cada momento, a evolução da parte eletrônica foi integrada. Assim, as soluções das equações de Hartree-Fock dependentes do tempo puderam ser expressas na seguinte forma:

$$\psi_{k,s}(i, t_{j+1}) = \sum_l \left[\sum_m \phi_{l,s}^*(m, t_j) \psi_{ks}(m, t_j) \right] \times e^{-i \frac{\epsilon_l \Delta t}{\hbar}} \phi_{l,s}(i, t_j), \quad (4.10)$$

na qual $\{\phi_l\}$ e $\{\epsilon_l\}$ são as autofunções e os autovalores das equações de uma partícula em um dado tempo t_j . As equações da rede são escritas como:

$$u_i(t_{j+1}) = u_i(t_j) + \dot{u}_i(t_j) \Delta t, \quad (4.11)$$

$$\dot{u}_i(t_{j+1}) = \dot{u}_i(t_j) + \frac{\tilde{F}_i(t_j)}{M} \Delta t. \quad (4.12)$$

Conhecidas as variáveis u_i, \dot{u}_i e $\psi_{k,s}$ em um instante de tempo t_j , e, com o auxílio das equações (4.10) e (4.11) e (4.12), calcularam-se as variáveis em um instante t_{j+1} . Repetindo esse procedimento, sucessivamente, obteve-se a descrição da dinâmica do sistema numericamente.

5. RESULTADOS

Neste capítulo, são descritas as simulações de pólarons, bipólarons e éxciton em poliacetileno, sob efeitos de temperatura e campo elétrico e o espalhamento de um polaron com um éxciton. Inicialmente, apresentaremos os procedimentos de cálculo e, a seguir, os resultados, avaliando as propriedades estruturais e eletrônicas.

Para visualizar os resultados, definimos o parâmetro de ordem da densidade de carga e o comprimento das ligações da seguinte forma:

$$\bar{\rho}_n(t) = 1 - \frac{\rho_{n-1}(t) + 2\rho_n(t) + \rho_{n+1}(t)}{4},$$
$$\bar{y}(t) = (-1)^n \frac{-y_{n-1}(t) + 2y_n(t) - y_{n+1}(t)}{4}.$$

5.1. Influência da Densidade de Bipólarons Sobre as Propriedades de Transporte de Condutores Orgânicos Termalizados

Nosso sistema é composto de 200 sítios em cadeias de *cis*-poliacetileno com diferentes números de pólarons ou bipólarons como quase-partículas, sob ação de um campo elétrico externo e submetido a várias temperaturas. Para atenuar o efeito de borda, condições periódicas são consideradas em nossas simulações. Nesse trabalho, uma impureza de $0,25eV$ é sistematicamente colocada no sítio 150, de modo que seus efeitos sobre a mobilidade do sistema podem ser medidos como função do campo elétrico, temperatura e densidade de portadores de carga. Diferentes densidades de carga são definidas pelo número de pólarons ou bipólarons. As posições iniciais são obtidas em um

método auto consistente, com um passo inicial escolhido apropriadamente.

Adotamos o procedimento aplicando suavemente o campo elétrico para atenuar falsos efeitos, pois uma aplicação rápida sobre a rede geraria mais vibrações. Naturalmente, o intervalo de aplicação obedece a critérios já traçados na literatura [30,31]. Além disso, realizamos nossa análise após o tempo de relaxação necessário para a temperatura desejada, que é o tempo de termalização. As simulações são realizadas para os seguintes valores de temperatura: $T=0, 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 250,$ e 300 K. Devido às semelhanças entre os resultados, escolhemos apresentar somente simulações de 0 e 40 K.

Antes de considerar bipólarons como portadores de carga em nosso sistema, apresentamos, na figura (5.1.1), uma simulação de três pólarons carregados submetidos a um campo elétrico de $0,65 \text{ mV/\AA}$ na ausência de temperatura (figura 5.1.1a) e um regime térmico de 40 K (figura 5.1.1.b).

Em ambos os casos da figura (5.1.1), a cadeia apresenta três pólarons. Dois deles são livres e um terceiro é inicialmente preso à impureza no sítio 150. Porque condições de contorno periódicas são aplicadas no sistema, o par de pólarons livres começa a se mover em direção daquele preso. Devemos notar que a escolha do sítio 150 da impureza é arbitrária, servindo apenas para apresentação. A primeira característica é a comparação entre os tempos de colisão da figura (5.1.1.a) e (5.1.1.b). Podemos ver que, na primeira, a colisão ocorre após 200 fs , enquanto na segunda, os pólarons inicialmente livres alcançam a estrutura presa em um tempo menor. Isso é consistente para o aumento da velocidade que estes portadores de carga tendem a apresentar em sistemas termalizados [32]. É importante notar que a velocidade é calculada considerando deslocamento ao longo do tempo do centro da carga associada com cada portador de carga. Foi observado que, antes da colisão

ocorrer, as quase-partículas submetidas ao regime de temperatura de 0 K movem-se a $0,38 \text{ \AA/fs}$, enquanto que aqueles com a temperatura de 20 K apresentam um velocidade média de $0,40 \text{ \AA/fs}$. Após a colisão, um cenário similar é obtido: enquanto os pólarons livres da figura (5.1.1.a) movem-se com $0,38 \text{ \AA/fs}$, os pólarons da (5.1.1.b) movem-se a $0,41 \text{ \AA/fs}$.

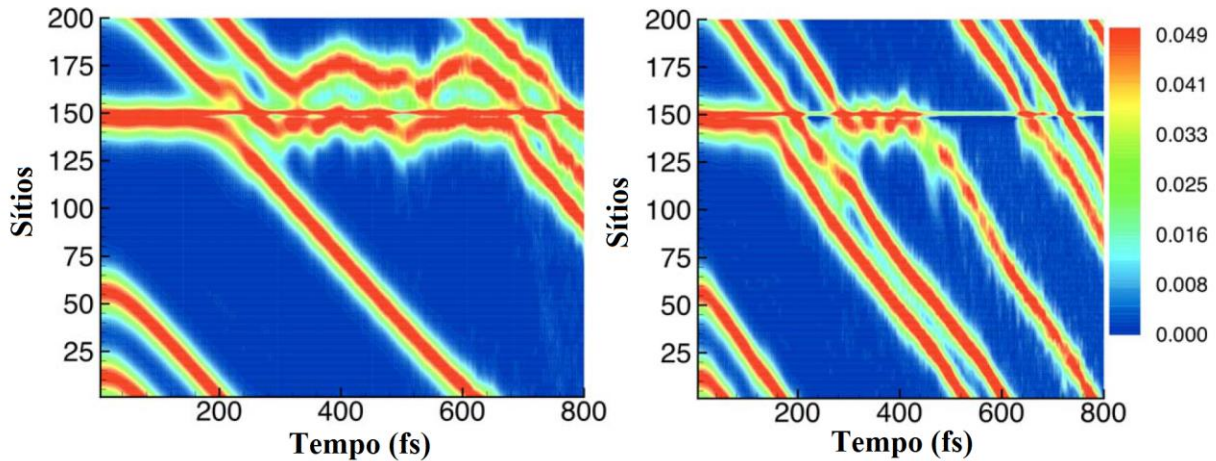


Figura 5.1.1. Densidade de carga de 3 pólarons com temperaturas, a) $T=0\text{K}$, b) $T=40\text{K}$.

Nota-se que todas as velocidades observadas são supersônicas, como uma consequência do alto campo elétrico aplicado. A colisão induz a criação de fônons que contribuem para um aumento de delocalização das partículas que, por sua vez, leva a uma maior mobilidade.

A maior mobilidade do sistema não deve ser atribuída somente ao aumento da velocidade das quase-partículas. Como a figura (5.1.1.a) mostra, depois da colisão, o polaron, inicialmente preso, passa a mover-se pela indução do campo elétrico, mas um dos pólarons incidentes fica preso à impureza por cerca de 400 fs , de forma semelhante ao relatado por Yan [33]. Isso impede o segundo polaron incidente, levando ao decréscimo da mobilidade no sistema. Somente após 700 fs é que os pólarons tornam-se livres para o

movimento, isto é, um tempo depois que o pólaron, inicialmente preso, tenha quase alcançado as outras quase-partículas. Um padrão um pouco diferente é observado na figura (5.1.1.b). Pode ser visto que, após a colisão, dois pólarons, em vez de 1, como na figura (5.1.1.a), movem-se livremente. Somente uma quase-partícula torna-se presa pela impureza e esta mesma não é estática por mais de 100 fs, que é um terço do tempo calculado no caso anterior a 0 K. Além de ter pelo menos um portador de carga livre através de toda a simulação, quando efeitos térmicos são considerados, obtemos três estruturas livres em um tempo muito menor.

Agora voltamos nossa atenção à dinâmica de comportamento de bipólarons como portadores de carga em nosso sistema. A figura 5.1.2 apresenta a simulação de dois bipólarons igualmente carregados sob ação de um campo elétrico de $0,65 \text{ mV/\text{Å}}$. Outra vez,

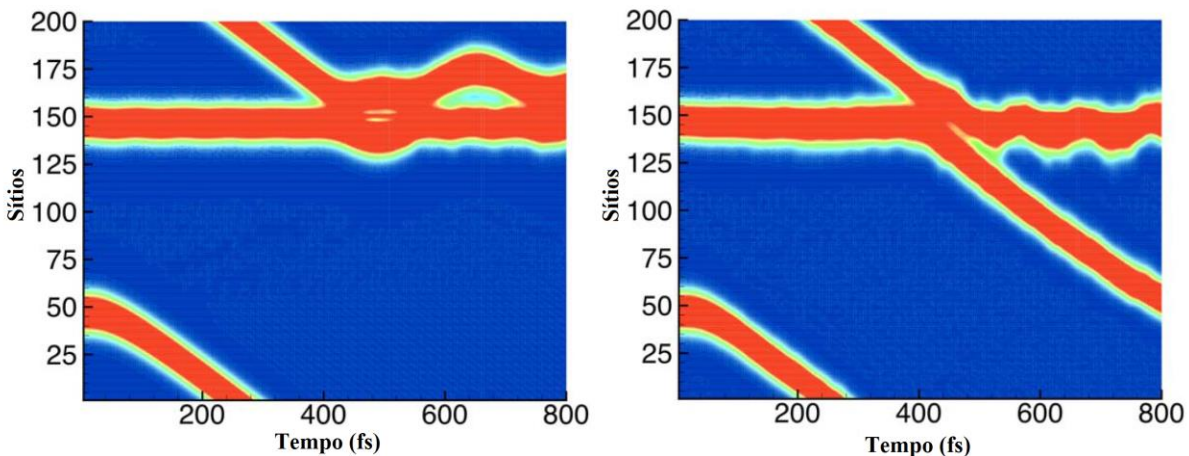


Figura 5.1.2. Densidade de carga de dois bipólarons com temperaturas, a) 0K, b) 40K.

uma dessas quase-partículas é inicialmente presa a uma impureza localizada no sítio 150 da cadeia e outra é acelerada em direção à primeira. A figura 5.1.2(a) representa a simulação, que acontece a 0 K, ao passo que a figura 5.1.2(b) refere-se ao regime de temperatura 40 K. Podemos ver que, na ausência dos efeitos de temperatura, a colisão é incapaz de desprender o pólaron, inicialmente preso ao potencial da impureza, mas também faz com que o pólaron incidente fique preso à impureza, levado pela aplicação do campo elétrico. Se um regime térmico de temperatura de 40 K é considerado, observamos na figura 5.1.2(b) que o comportamento é diferente. Nesse caso, a colisão causa uma troca de pólaron aprisionado. A quase-partícula incidente atinge o inicialmente preso, libertando-o, mas este torna-se preso ao potencial da impureza. É interessante notar que esse tipo de resultado é semelhante ao obtido por pólarons em um trabalho anterior [34].

Se aumentarmos ainda mais a densidade de bipólarons, incluindo um portador de carga extra, incidindo na direção de um único bipólaron preso à impureza, obtemos o padrão da figura 5.1.3. Escolhemos o mesmo valor de temperatura e campo elétrico das simulações anteriores, fazendo, desse modo, uma comparação focada unicamente na influência da densidade. Assim, a figura 5.1.3(a) relata o resultado de um regime térmico de 0 K, para ser comparado com a figura 5.1.2(a) e figura 5.1.3(b) corresponde à simulação de 40 K, assim como a figura 5.1.2(b). Uma impressionante característica que pode ser imediatamente concluída pela comparação entre as figuras 5.1.2 e 5.1.3 é o notório aumento da mobilidade relativa. Podemos ver que o número de portadores de carga livre aumentou proporcionalmente pelas figuras 5.1.2 e 5.1.3. A figura 5.1.2(a) não apresenta portadores livres, enquanto que na figura 5.1.3(a), notamos um portador livre. Quando comparamos as figuras 5.1.2(b) e 5.1.3(b), vemos que a densidade aumentou 50%, dando

origem a três vezes o número de portadores livres em movimento. É importante salientar que o mesmo tipo de influência não linear foi obtido anteriormente para pólarons [34].

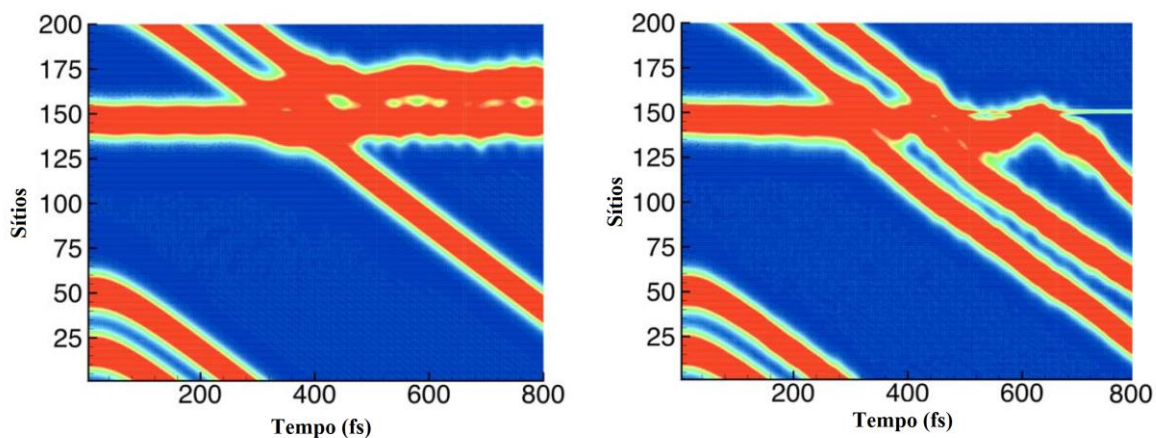


Figura 5.1.3. Densidade de carga de três bipólarons com temperaturas: a) 0K, b) 40K

Uma análise que considera apenas a figura 5.1.3 nos leva a efeitos semelhantes sobre a influência de temperatura como discutidos anteriormente. O aumento da mobilidade de cada bipólaron resulta do aumento da delocalização induzida pelos fônons criados pelo regime de temperatura.

5.2. Éxcitons em Polímeros com Efeitos de Temperatura

O sistema é composto de 200 sítios em cadeias de *cis*-poliacetileno, com ausência ou presença de campo elétrico, e temperaturas de 0 K a 300 K. Neste trabalho, uma impureza de $0,25eV$ é sistematicamente colocada no sítio 150, de modo que seus efeitos sobre a mobilidade do sistema podem ser medidos como função do campo elétrico, temperatura e densidade de portadores de carga. Na primeira simulação, há formação de

dois éxcitons; na segunda e terceira simulações, formam-se um éxciton e um pólaron; na quarta, apenas um éxciton em cada uma das simulações. A dinâmica do sistema foi seguida de 2000 passos de tempo, com cada passo de tempo de 0,4 fs, o que totalizou um tempo de 800 fs. As posições iniciais são obtidas com o método auto-consistente, com a configuração inicial escolhida de maneira apropriada.

5.2.1. Poliacetileno a Zero Kelvin

A primeira simulação foi realizada com *cis-poliacetileno*, sem efeitos de temperatura, sem campo elétrico e também sem as impurezas. O primeiro gráfico, figura 5.2.1.1, mostra o parâmetro de ordem do polímero, no qual podemos visualizar dois éxcitons propagando-se na cadeia, localizados nos sítios cinquenta (50) e cento e cinquenta (150). Estes se formaram em torno dos 400 fento-segundos, mantendo-se até o fim da simulação.

A formação do éxciton pode ser dividida em dois estágios, a localização do par elétron-buraco e o processo de relaxação. Em uma foto-excitação, a rápida transição leva ao par elétron-buraco. No primeiro estágio, a foto-excitação causa uma mudança abrupta na energia total do sistema e este oscila com um período de 40fs, desencadeando o segundo estágio, ou seja, a relaxação. Com o processo de relaxação, a energia oscila suavemente, enquanto as configurações de rede e eletrônica ficam localizadas. Após a relaxação, a energia total, a energia da rede e a energia do elétron, alcançam valores que indicam a formação de um éxciton.

A figura 5.2.1.2 mostra a densidade de spin da cadeia do polímero desta simulação, que apresenta uma oscilação periódica associada às oscilações da rede.

O gráfico da figura 5.2.1.3 mostra a densidade de carga, no qual podemos verificar a neutralidade de carga durante toda simulação, o que confirma a geração de éxcitons. Durante toda a simulação, a superfície se manteve fixa no nível zero.

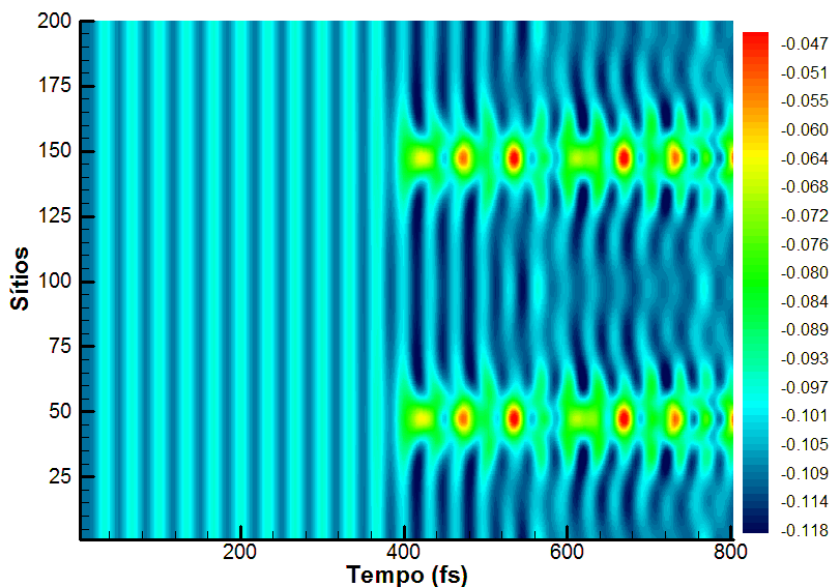


Figura 5.2.1.1. Parâmetro de ordem do polímero.

A evolução dos níveis de energia em função do tempo é mostrada na figura 5.2.1.4, na qual se pode verificar a mudança no mais baixo nível desocupado e no mais alto ocupado, próximo aos 400 fs, em que eles se aproximam do centro do *gap*.

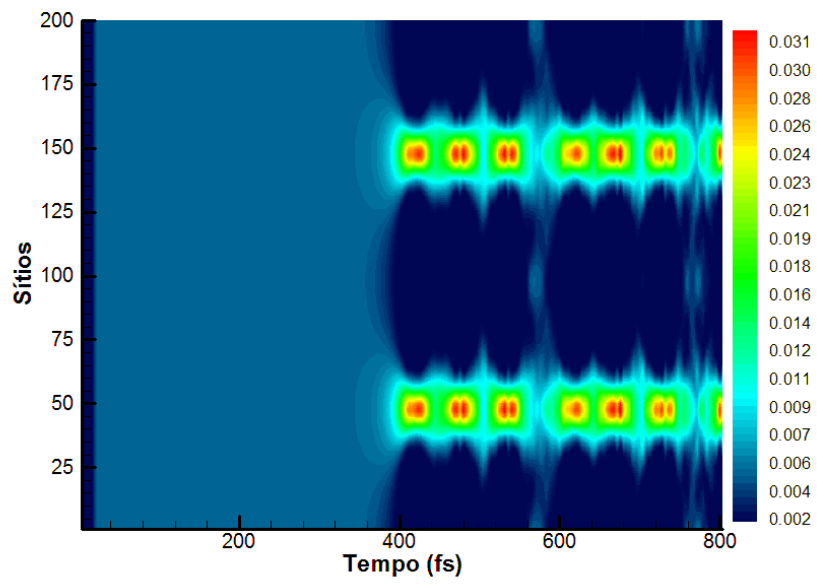


Figura 5.2.1.2. Densidade de spin.

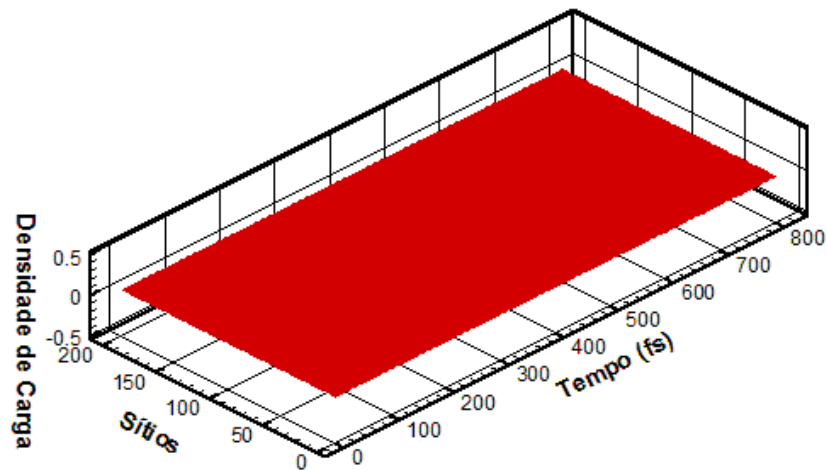


Figura 5.2.1.3. Densidade de carga

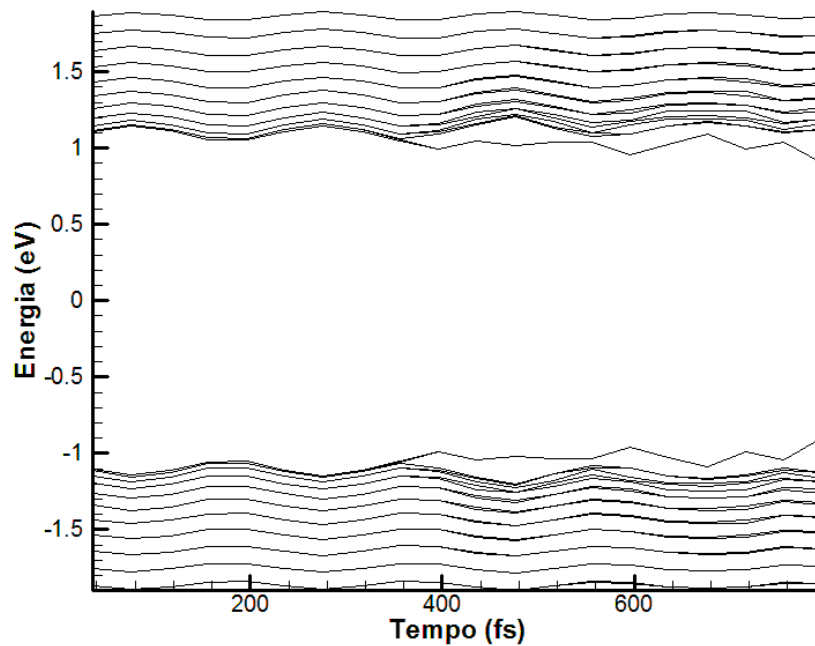


Figura 5.2.1.4. Gráfico dos níveis de energia com o tempo.

5.2.2. Simulação de espalhamento de um Pólaron e com um Éxciton a zero Kelvin

Os efeitos de temperatura na dinâmica dos portadores de carga em polímeros conjugados têm sido muito estudados nos últimos anos [34-41]. O interesse nesta simulação são os resultados obtidos do espalhamento do éxciton sob os efeitos de campo elétrico e temperatura.

Sun *et al.* [42], utilizando um método de evolução não-adiabático, de colisões entre pólaron e éxcitons de spins paralelos e antiparalelos, sob ação de campos elétricos de diferentes intensidades, observaram que em um estado de spins paralelos, a força de

repulsão entre o pólaron e éxciton é muito baixa, com o campo elétrico de intensidade fraca, ($E=5 \times 10^4 \text{V/cm}$) o pólaron passa através do éxciton. Mas, no caso de spin antiparalelo, a força de repulsão é grande, tendo como resultado a colisão do pólaron, mas sem o atravessar, e quando o campo elétrico é maior, o pólaron é dissociado ou passa através do éxciton sem o quebrar.

Yu Qiu *et al.* [43], em seu estudo sobre espalhamento de um pólaron negativo colidindo com um éxciton neutro em uma cadeia de polímero conjugado, com a utilização de uma dinâmica adiabática, demonstraram que o transporte de um éxciton poderia ser controlado pelo campo elétrico externo, interagindo com um pólaron. Concluíram que o transporte do éxciton depende da configuração de estado de spin, e o movimento do pólaron depende da força do campo elétrico. Os resultados mostraram uma interação repulsiva entre o pólaron negativo e o éxciton tripleto com spins antiparalelos, mas, no caso do éxciton tripleto com spins paralelos, a interação foi atrativa com o pólaron. E, ainda no caso de éxciton singleto e pólaron negativo, a interação é atrativa.

Chen *et al* [44], no estudo de fluorescência em polímeros orgânicos, por meio da dinâmica adiabática e não-adiabática, descreveram o processo de formação de um éxciton do tipo tripleto carregado. Com a injeção de um elétron e um buraco em uma cadeia de polímero orgânico, através dos eletrodos, formaram éxcitons a um taxa de 75% éxcitons tripleto não emissivos e 25% éxcitons singleto emissivos. Utilizando um campo elétrico $E=1,0 \times 10^3 \text{V/cm}$, colidiram o pólaron com um éxciton. Após a colisão, o éxciton deixa de ser neutro, pois apresenta uma quantidade de carga e passa a ser chamado de éxciton carregado. A colisão causou, além de um éxciton carregado, um éxciton tripleto que transita pelo polímero emitindo fluorescência, alterando a taxa de emissão de 25%.

Nosso estudo apresenta resultados da interação de um éxciton com um pólaron, sob a aplicação de um campo elétrico externo, na ausência e presença de efeitos de temperatura, em uma dinâmica não-adiabática. Usamos para os cálculos das simulações o modelo *tight-binding* do tipo Su-Schrieffer-Heeger (SSH) [45] modificado, para inclusão do termo de quebra de simetria Brazoviskii-Kirova [46], campo elétrico e temperatura apresentados anteriormente. O sistema utilizado é o *cis*-poliacetileno com duzentos sítios, sendo que o éxciton forma-se no meio da cadeia e o pólaron no início. O campo elétrico é aplicado adiabaticamente ao longo da cadeia.

A figura 5.2.2.1 mostra a evolução temporal do parâmetro de ordem do comprimento das ligações do sistema, na qual podemos observar a interação do éxciton com o pólaron, sob aplicação de um campo elétrico externo de $E=9,1 \times 10^4 V/cm$ e temperatura nula. Podemos ver que o éxciton se forma no meio da cadeia, junto à impureza. O campo elétrico foi ligado adiabaticamente aos 40 *fs* e, depois de 80 *fs*, forma-se pólaron no início da cadeia. Este pólaron sob a força do campo elétrico começa a deslocar-se na cadeia em direção ao éxciton. Vemos que o éxciton e o pólaron emitem fônons. Os fônons emitidos pelo pólaron mantêm seu movimento constante [47]. A colisão entre eles ocorre em aproximadamente 220 *fs*, desprendendo o éxciton do potencial da impureza, o que resulta em um éxciton carregado e um portador de carga, resultado análogo ao encontrado por Chen *et al.* [26].

Na figura 5.2.2.2, em que apresentamos a densidade de spin do sistema na simulação, podemos verificar que, após a colisão do pólaron com o éxciton, a intensidade de um diminui e do outro aumenta.

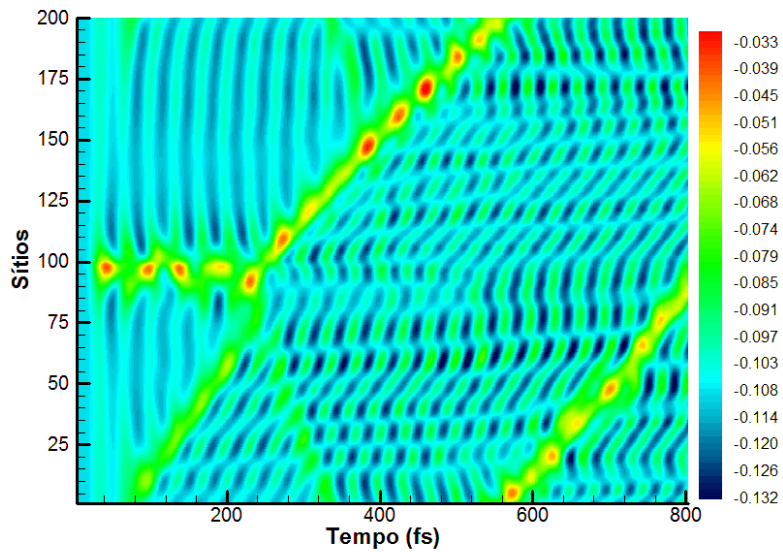


Figura 5.2.2.1. Gráfico de evolução temporal do parâmetro de ordem do comprimento de ligações, com temperatura 0 K, tendo o éxciton no centro e o pólaron no início da cadeia.

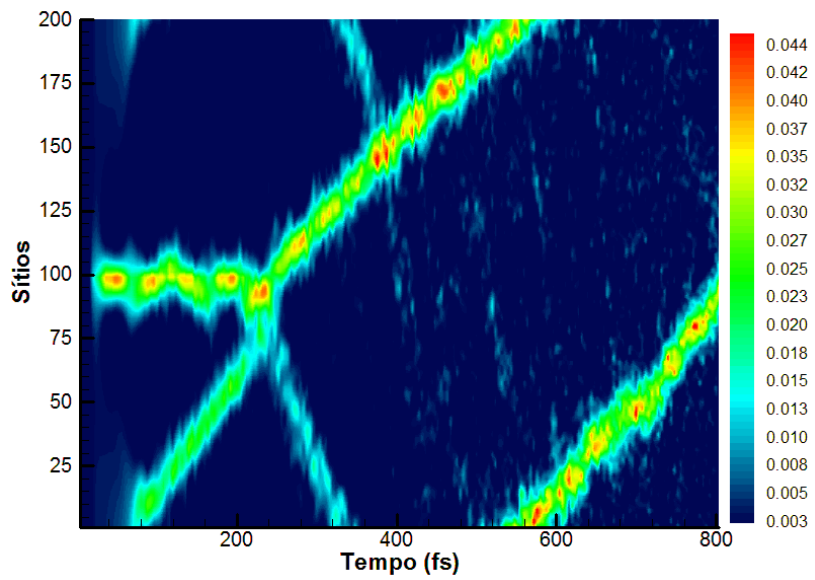


Figura 5.2.2.2. Densidade de spin, correspondente à figura 5.2.2.1.

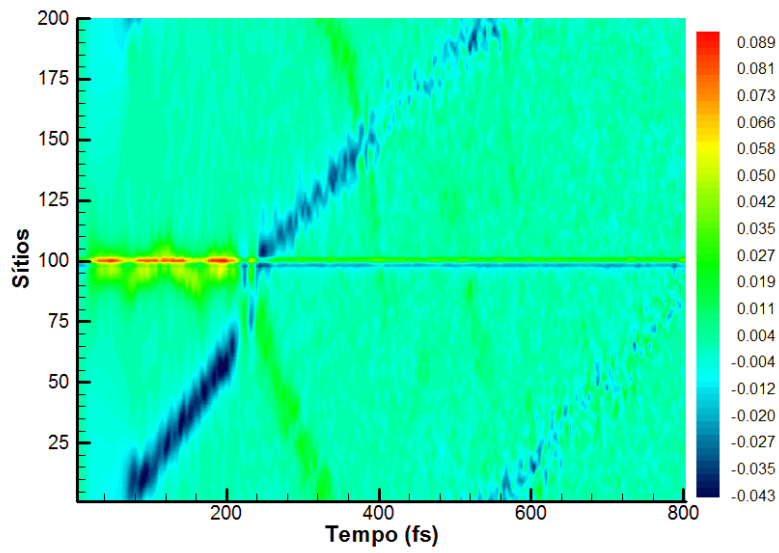


Figura 5.2.2.3. Gráfico de evolução temporal do parâmetro da densidade média de carga com temperatura 0K.

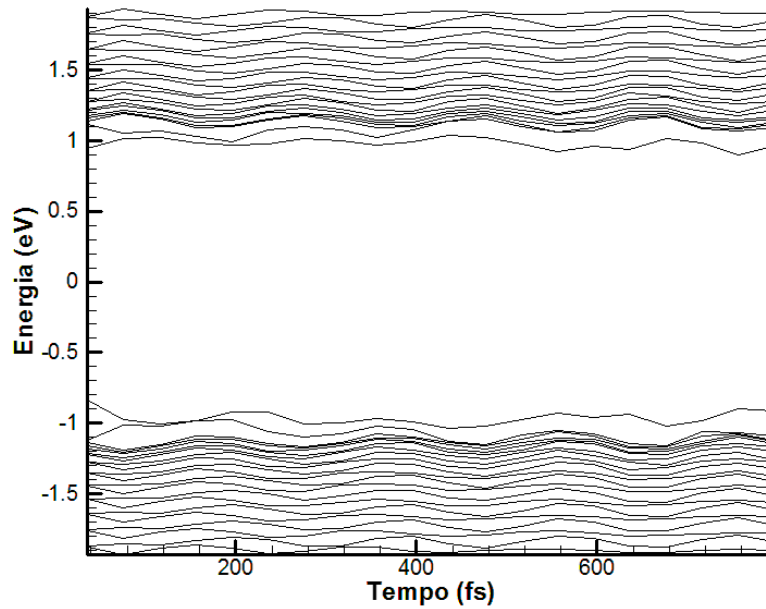


Figura 5.2.2.4. Evolução temporal dos níveis de energia do pólaron e do éxciton, a temperatura de 0 K. Os níveis de energia do éxciton são os mais próximos ao centro do *gap*.

A figura 5.2.2.3 mostra a evolução temporal da densidade média de carga. Após a colisão, podemos observar o éxciton carregado toma a direção do ao campo elétrico e sentido contrário ao pólaron, que continua se propagando no sentido do campo.

O gráfico da figura 5.2.2.4 mostra o espectro dos níveis de energia, sendo o nível de energia do pólaron o mais interno ao *gap*. Podemos observar que, após 160 *fs*, os níveis do pólaron aproximam-se dos níveis HOMO E LUMO do éxciton. Aos 500 *fs*, os níveis do éxciton estão completamente juntos das bandas de valência e condução, pois, aproximadamente aos 400 *fs*, o pólaron começa a desfragmentar-se, como visto no gráfico (figura 5.2.2.1) do parâmetro de ordem, restando os níveis do éxciton carregado até o fim da simulação.

5.2.3. Simulação de um Éxciton e um Pólaron com Efeitos de Temperatura

A terceira simulação é realizada com as mesmas condições da segunda, mas com um campo elétrico de, $E=11,7 \times 10^2 \text{V/cm}$, e temperatura de 300 K.

A figura 5.2.3.1 apresenta a evolução temporal do parâmetro de ordem, na qual podemos observar o pólaron formando-se aos 80 *fs*, com um movimento aleatório, do tipo *random walking*, efeito causado pela energia térmica no sistema [32].

No instante de aproximadamente 520 *fs*, pólaron e éxciton aproximam-se e interagem, mas, em 560 *fs*, o portador de carga empurra o éxciton e, a partir desse momento, o pólaron começa a se dissociar. O éxciton desprende-se do potencial da impureza, movendo-se ao longo da cadeia do polímero.

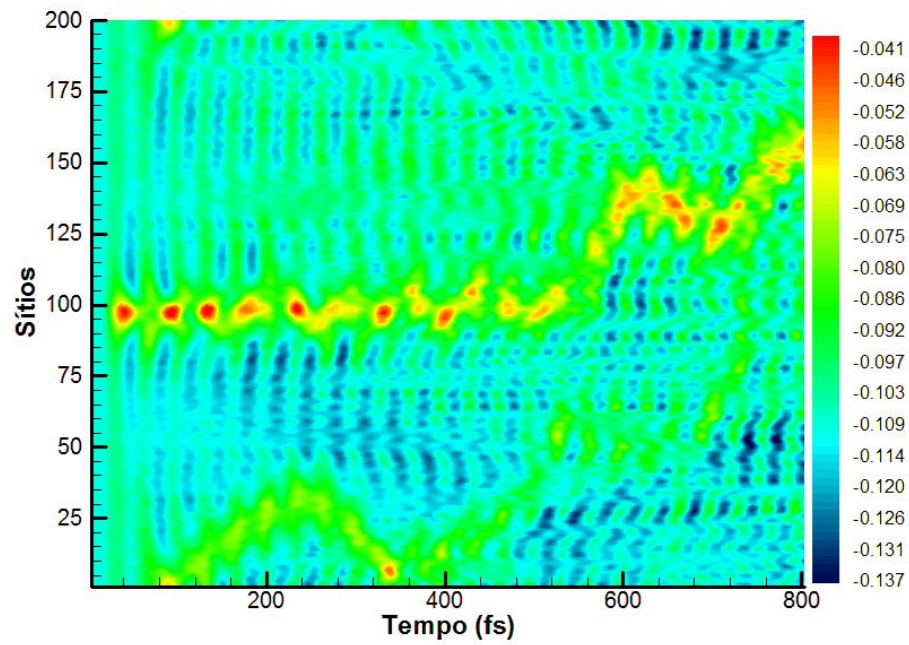


Figura 5.2.3.1. Evolução temporal de parâmetro de ordem do comprimento de ligações, com temperatura de 300 K.

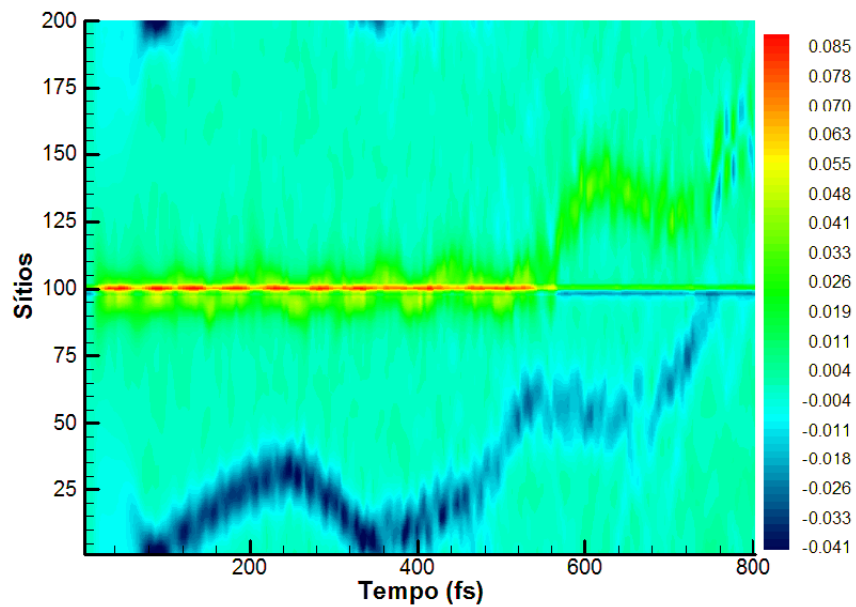


Figura 5.2.3.2. Evolução temporal de densidade média de carga com temperatura de 300 K.

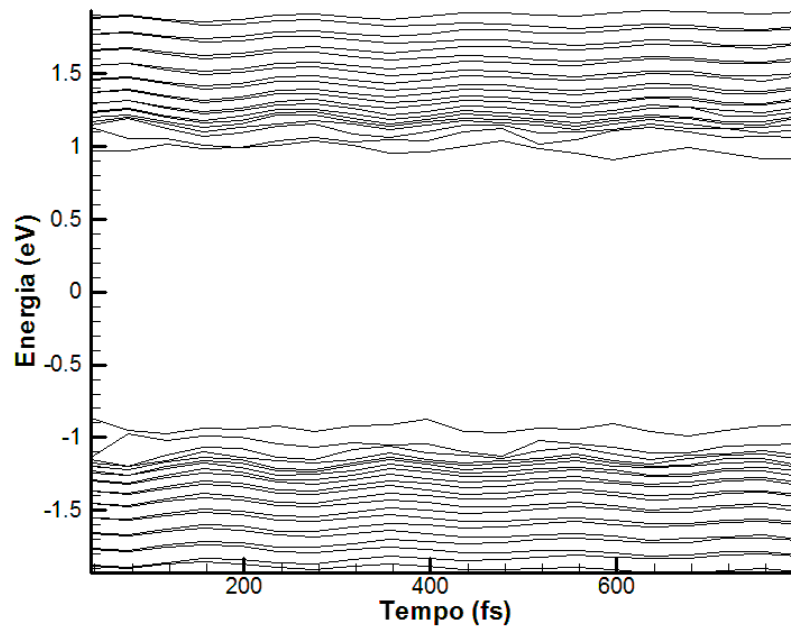


Figura 5.2.3.3. Evolução temporal dos níveis de energia do sistema a temperatura de 300 K.

A densidade média de carga é apresentada na figura 5.2.3.2, na qual podemos observar que, próximo aos 520 *fs*, quando o pólaron aproxima-se do éxciton, este desprende-se do potencial de impureza. A carga do pólaron dissocia-se após atravessar o potencial de impureza, juntamente com a carga do éxciton em 760 *fs*.

A figura 5.2.3.3 apresenta o gráfico dos níveis de energia e mostra que, antes de 200 *fs*, os níveis do pólaron começam a se aproximar dos níveis da banda de valência e de condução. Aos 520 *fs* o portador interage com o éxciton desprendendo-o do potencial da impureza.

5.3. Éxciton de Segundo Estado Excitado com Temperatura de 300 K

Esta simulação apresenta o mesmo número de sítios que as anteriores, mas com um campo elétrico de $9,1 \times 10^2 \text{V/cm}$ e excitação para o segundo nível.

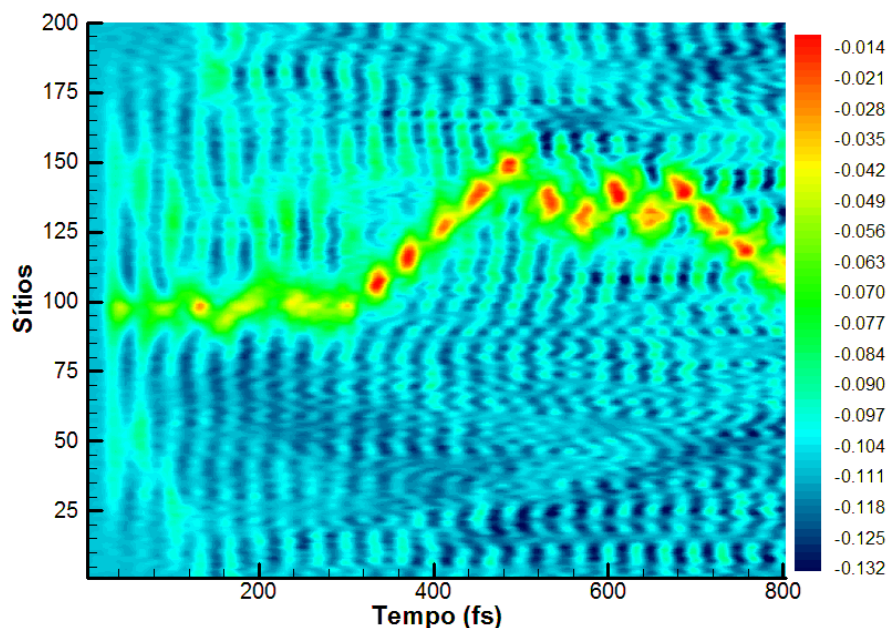


Figura 5.3.1. Parâmetro de ordem do éxciton de segundo estado excitado com Temperatura de 300 K.

A figura 5.3.1 mostra o parâmetro de ordem, na qual se observa que a termalização acontece em torno dos 350 *fs* e, a partir daí, o éxciton começa o movimento do tipo *random walking* no polímero. Com esse movimento, o éxciton percorreu aproximadamente 50 sítios, ou 61Å, no tempo de 480 *fs*. O gráfico da figura 5.3.2 mostra a densidade de spin, onde apresenta sua integridade. A figura 5.3.3 mostra a densidade de carga desta simulação. Nessa figura, observamos a carga desprendendo-se da impureza no tempo de aproximadamente 300 *fs*, o que dissocia o éxciton da impureza.

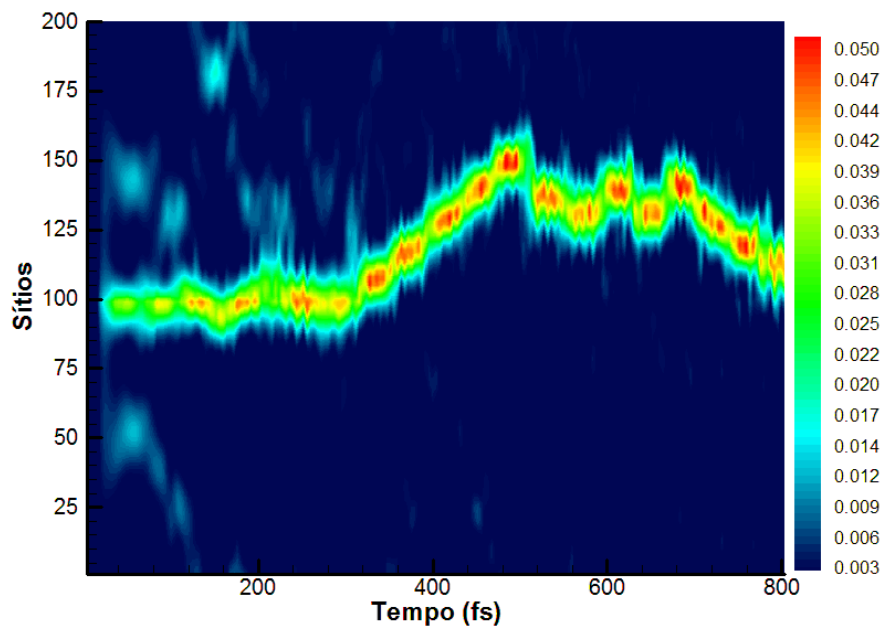


Figura 5.3.2. Densidade de spin do éxciton de segundo estado excitado com Temperatura de 300 K.

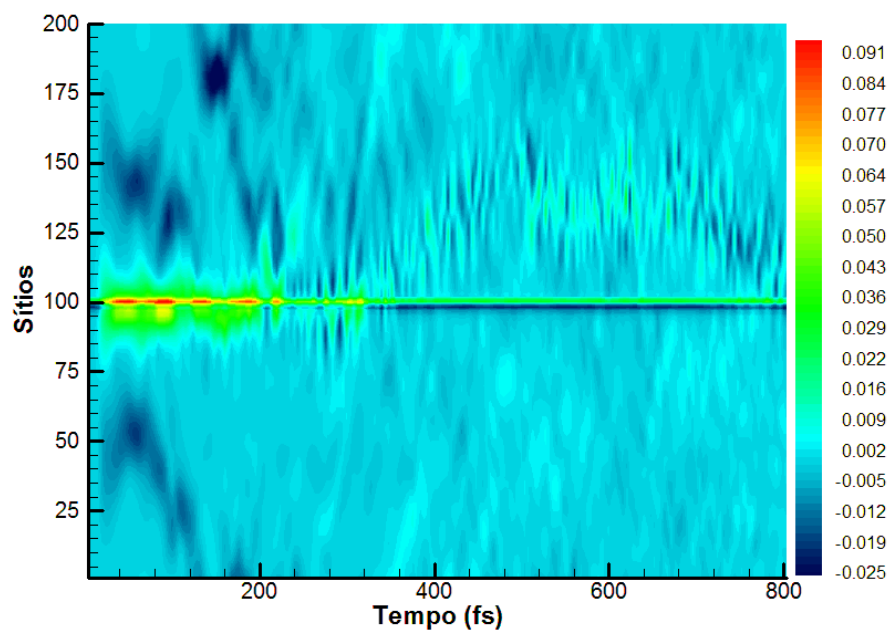


Figura 5.3.3. Densidade de carga do éxciton de segundo estado excitado com Temperatura de 300 K.

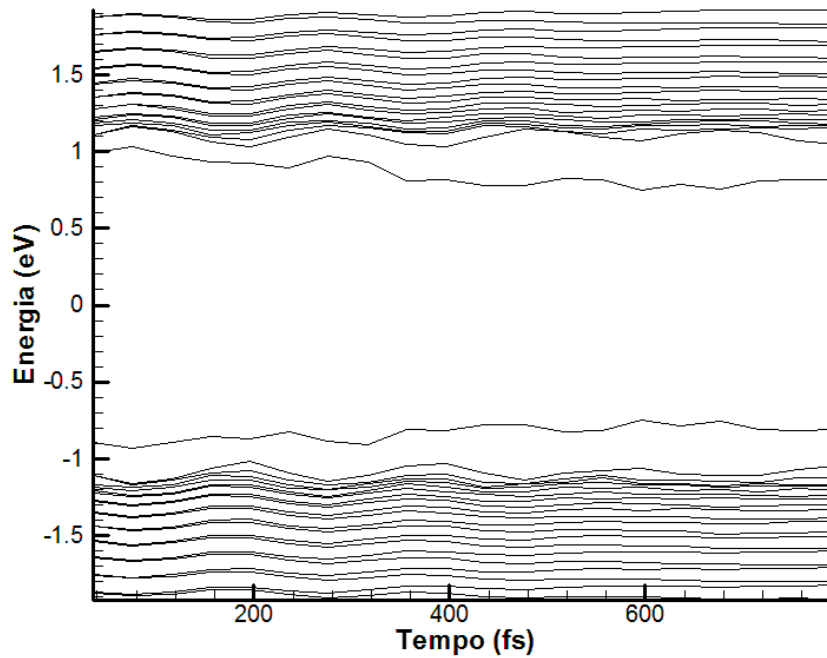


Figura 5.3.4. Evolução temporal dos níveis de energia do sistema a temperatura de 300 K.

A figura 5.3.4 mostra os níveis de energia. Nessa figura, verifica-se que em aproximadamente 350 fs, os dois níveis do éxciton se aproximam do centro do *gap* com a termalização.

Outros resultados diferentes foram encontrados para éxcitons de segundo e terceiro estados excitados, sendo alguns mais estáveis, com velocidades um pouco menores e seus níveis de energia mudam com o tempo.

6. CONCLUSÕES

Nesse trabalho, estudamos a dinâmica de bipólaron em diferentes regimes de concentração e éxcitons presos a impurezas, interagindo com pólarons. Também investigamos diferentes estados excitônicos, quando o elétron é levado ao segundo e terceiro estado excitado em um polímero conjugado, fazendo uso de simulações não adiabáticas. O campo elétrico nas simulações é aplicado adiabaticamente e nos sistemas são considerados efeitos de temperatura.

Na primeira parte do estudo, na dinâmica de bipólaron e pólarons concluímos que, independente da natureza da quase-partícula e da densidade de portadores de carga, o efeito de temperatura tende a aumentar a mobilidade em polímeros conjugados. Também encontramos uma dependência não-linear da mobilidade com a densidade de portadores, pois sua velocidade média não varia linearmente com seu número. Obtivemos que, para um dado aumento na densidade de bipólaron, um aumento ainda maior foi obtido para a mobilidade destas quase partículas. A dinâmica de partículas de carga foi realizada observando que a velocidade das partículas se mostrou supersônica sempre que um portador livre foi considerado. Concluímos que o regime térmico, é fundamental para a descrição da mobilidade de portadores de carga em polímeros condutores.

Na segunda parte do estudo, simulamos a interação de um éxciton com um pólaron. Na ausência de efeitos de temperatura verificamos que o pólaron liberta éxcitons presos à impurezas. Nessas simulações, concluímos que, na presença de efeitos de temperatura, o

éxciton é desprendido do potencial da impureza por um mecanismo diferente do caso à temperatura zero. Além disso, estes efeitos fazem com que o portador de carga tenha um movimento do tipo *random walking*. Os níveis do pólaron, devido aos efeitos de temperatura, juntam-se às bandas de condução e valência num tempo posterior ao da simulação sem temperatura. O portador de carga foi dissociado após atravessar o potencial de impureza, perdendo sua carga.

Na terceira parte do trabalho, o elétron foi levado ao segundo ou terceiro estado excitados. A termalização acontece mais rapidamente quando o elétron é levado ao terceiro estado excitado, 60 fs, do que quando levado ao segundo estado, quando o intervalo foi de 350 fs. Com o movimento do tipo *random walking*, o éxciton obteve um deslocamento de aproximadamente 50 sítios nas duas simulações, ficando claro que a propagação não depende do estado excitado. Outra observação vista no parâmetro de ordem das ligações é que o movimento *random walking* começa ao mesmo tempo para os dois casos. A densidade de spin é bem comportada, no caso de segundo estado excitado, enquanto que para a excitação no terceiro estado, a concentração é maior até aproximadamente 350 fs. Assim, determinamos que a temperatura contribuiu para a propagação do éxciton no polímero. Obtivemos também que a termalização acontece mais rápido quanto maior o estado excitado do éxciton e que o livre caminho médio do éxciton é independente do estado excitado. Como a difusão de éxcitons em polímeros conjugados é fundamental na descrição de fotoluminescência, nossos resultados contribuem para o entendimento e a escolha de parâmetros na síntese desses materiais.

REFERÊNCIAS

1. D. M. Chapin, C. S. Fuller and G.L. Pearson, *J. Appl. Phys.*, 25, 676 (1954).
2. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 48, 183 (1986).
3. G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl and A. J. Heeger, *Science*, 270, 1789 (1995).
4. J. J. M. Halls et al., *Nature*, 376, 498 (1995).
5. V. Coropceanu et al., *Chem. Rev.*, 107, 926 (2007).
6. B. Kippelen and J. L. Brédas, *Energy Environ. Sci.*, 2, 251 (2009).
7. S. Yoo, B. Domercq and B. Kippelen, *Appl. Phys. Lett.*, 85, 5427 (2004).
8. Chen Y.-G., et. al, *Chin. Phys.Lett.*, 28, 9, 097201 (2011).
9. H. Shirakawa, and S. Ikeda, *Polymer J.*, 2: 231(1971).
10. R. E. Peierls, *Q. T. of Sol.*, Oxford University Press, Oxford (1955).
11. C.R Fincher, C. E. Chen, A. J. Heeger, A. J. MacDiarmid, J.B. Hastings, *Phys. Rev. Lett.* 48 100 (1982).
12. W. P. Su, J. R. Schrieffer and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, 22, 2099 (1980).
13. W. P. Su., J. R. Schrieffer; *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 77, 5626 (1980).
14. R. Farchioni, et al, *Organic Electronic Materials: Conjugated Polymers and Low Molecular Weight Organic Solids*; Springer: Berlin (2001).
15. J. H. Burroughes, D.D.C. Bradley, A.R. Brown et al., *Nature* 347, 539 (1990).

16. T. W. Kelley, *Chem. Matter.*, 16, 4413, (2004).
17. A. Terai, and Y. Ono; *Synth. Met.* 69, 681 (1995).
18. G. M. e Silva, P.H. Acioli and Y. Ono, *Phys. Soc. Jpn.* 67, 3881 (1995).
19. Y. Ono, And A. Terai, R. Morgado, F.A. Oliveira, G.G. Batrouni, and A. Hansen. *Phys. Rev. Lett.* 89, 100601 (2002).
20. S. Brazovskii and N. Kirova, *Chem. Soc. Rev.*, 39, 2453, (2010).
21. H. Takayama, Y.R. Lin-Liu and K. Maki, *Phys. Rev. B* 21: 2388 (1980).
22. A. Abe, J. Yu, and W-P. Su, *Phys. Rev. B* 45, 8264(1992).
23. Gallagher and Mazumdar 1997; Gebhard et al. 1997; Esseler et al. 2001; Barford (2002).
24. W. Barford, *Phys. Rev. B*, 65, 205118 (2002).
25. Q. Lu, Y. Chen, Y. Yan, *Phys. B*, 421, 13, (2013).
26. R. Chen, C. Wang, S. Li and T. F. George; *J. Phys. Chem. A*, 116, 12089, (2012).
27. W.P Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.*, 42, 1698 (1979).
28. G. M. e Silva, *Phys. Rev. B*, 61 10777 (2000).
29. S. A. Brazovskii and N. N. Kirova, *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 33, 6 (1981).
30. D. M. Basko, E. M. Conwell, *Phys. Rev. Lett.* 88, 56401, (2004).
31. X. Liu, K. Gao, J. Fu, Y. Li, J. Wei, S. Xie, *Phys. Rev. B*, 74, 172301(2006).

32. P. H. de Oliveira Neto, W. F. da Cunha, L. F. Roncaratti, R. Gargano, G. M. e Silva, *Chem. Phys. Lett.* 2010, 493, 283.
33. Y. H. Yan, Z. An, C. Q. Wu, *Eur. Phys. J. B*, 42, 157 (2004).
34. P. H. de Oliveira Neto, W. F. da Cunha, R. Gargano, G.M. e Silva, J. *Phys.Chem. A*, 113, 14975 (2009).
35. T. Sakanoue and H. Sirringhaus, *Nature Mater.* 9, 736 (2010).
36. A. Devizis, K. Meerholz, D. Hertel and V. Gulbinas, M. Caironi and H. Sirringhaus, *Phys. Rev. B* 8282, 155204 (2010).
37. M. Kemerink, T. Hallan, M. J. Lee, N. Zhao, M. Caironi and H. Sirringhaus, *Phys. Rev. B* 80 115325 (2009).
38. H. Mu, D. Klotzkin, A. Silva, H. P. Wagner, D. White and B. Sharpton, *J. Phys.D: Appl. Phys.* 41 235109 (2008).
39. P.H. de Oliveira Neto, W. F. da Cunha and G.M. e Silva, *EPL*, 88 67006 (2009).
40. M. A.P. dos Santos, W. F. da Cunha, P. H. de Oliveira Neto, G. M. e Silva, *Int. J. of Quant. Chem.* 113, 2540 (2013).
41. L. F. Roncaratti, R. Gargano, and G. M. e Silva, *J. Phys. Chem. A* 113, 14591-14594 (2009).
42. Z. Sun, D. Liu, S. Stafström, and Z. An, *J. Chem. Phys* 134, 044906 (2011).
43. Y. Qiu, X. Wang, G. Tong, *Phys. Lett. A* 376, 2067 (2012).
44. R-A. Chem, C. Wang, S. Li and T. F. George, *J. Chem. Phys. A* 116, 12089 (2012).
45. W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger, *Phys. Rev. Lett.* 42, 1698 (1979); *Phys. Rev. B* 22, 2099 (1980).

46. S. A. Brazovskii et al, *JETP Lett.* 33, 4 (1981).

47. Yu J F, Eu C Q, Sun X, Nasu K, *Phys. Rev. B.* 70, 064303 (2004).