

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**EFEITOS DE INTERAÇÃO ENTRE CADEIAS NA
TRANSIÇÃO PÓLARON-BIPÓLARON EM POLÍMEROS
CONDUTORES**

por

JOSÉ RILDO DE OLIVEIRA QUEIROZ

Brasília-DF, 4 de julho de 2007

TESE DE DOUTORADO

**EFEITOS DE INTERAÇÃO ENTRE CADEIAS NA
TRANSIÇÃO PÓLARON-BIPÓLARON EM POLÍMEROS
CONDUTORES**

JOSÉ RILDO DE OLIVEIRA QUEIROZ

ORIENTADOR:

GERALDO MAGELA E SILVA

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

Brasília-DF, 4 de julho de 2007

“O Céu tem suas razões, a Terra tem seus recursos, o Homem tem sua ordem política, formando assim, com os dois anteriores, uma tríade. Mas ele erra se não respeita os fundamentos desta tríade, *sapateando* sobre o dois outros.”

Xun Quang, 'Xunzi', 17.

(Século III antes de nossa era)

Agradecimentos

- Ao Prof. Geraldo Magela e Silva, orientador e amigo, pela dedicação em tempo integral exemplo de entusiasmo e alegria.
- A Rita Goreti Amaral, minha esposa, amiga, amante, confidente, inspiração. “...*Para mim você é tudo, minha Terra, meu Céu, meu Mar...*”. Sem você, jamais teria chegado até aqui.
- Ao meu pai, exemplo de caráter e bondade; um dia embaixo de uma árvore, quando eu era criança, mostrou-me toda a beleza da natureza despertando em mim o gosto pelo conhecimento.
- Ao Prof. Ricargo Gargano, pela amizade, companheirismo na horas de descontração, importantes discussões, motivação e apoio computacional.
- À Coordenação de Pós-Graduação do Instituto de Física da Universidade de Brasília, em especial ao Prof. Sebastião William da Silva e ao Prof. Tarcísio Marciano da Rocha Filho pelo apoio constante e incentivo no decorrer deste trabalho.
- A minha tia, Parecida Nita Queiroz, e meu tio Ibirá Francisco do Amaral pelo apoio

em todos esses anos, pelo amor e carinho.

- Ao amigo Leomar pelas caronas, incentivo e amizade.
- Aos amigos, Leandro e Jefferson companheiros nos “belos” momentos de refeição no Bandeijão.
- A Pedro Henrique, pela ajuda computacional e discussões científicas.
- Ao pessoal do lcc (laboratório de cálculo científico), Renan, Fernando, Alison, Wanderson, Ulisses. Eles, com muita competência e sacrifício, souberam manter o cluster funcionando para que nos momentos mais difíceis eu pudesse rodar meus programas. Obrigado.
- Ao Prof. Ademir Santana, sempre alegre e disposto a uma boa conversa.
- Ao Professores Anderson, e Olavo Leopoldino pela participação no exame de qualificação com ótimas sugestões.
- Ao Professores Andris Figueiroa Bakuzis e Ardiley Torres Avelar pelo exemplo de entusiasmo pela atividade científica e incentivo a que eu fizesse meu Doutorado.
- A todo o pessoal do Instituto de Física da UFG pelo incentivo e apoio, em especial aos professores Carlito Lariucci, Wagner Wilson Furtado.
- Aos professores Célia Maria Alves Dantas, Francisco Aparecido Pinto Osório, e Marcio Adriano R. de Souza, por terem acreditado que eu seria capaz dando as cartas de apresentação.

- E finalmente, mas não menos importante os melhores agradecimentos aos meus ex-alunos, hoje companheiros de profissão: Adélio, Delmondes, Cristiano, Jardel, Lutiano, Marcelo Coutinho, Marcelo Rodrigues, Orlei, Stênio, Túlio, Weden,...

Este trabalho foi parcialmente financiado pelo CNPq e pela CAPES.

Resumo

Investigamos os efeitos da interação entre-cadeias na transição pólaron-bipólaron em polímeros conjugados. Usamos o modelo de Su-Schrieffer-Heeger combinado com o modelo de Hubbard estendido e modificados para incluir a interação entre-cadeias, e a ação do campo elétrico externo. Estudamos a dinâmica dentro da aproximação de Hartree-Fock Irrestrita dependente do tempo. Encontramos que removendo um elétron das cadeias de polímeros condutores interagentes, suportando um único pólaron carregado positivamente, leva a transição direta da excitação não-linear pólaron para bipólaron. A transição de um único pólaron para o bipólaron explica os dados experimentais do espectro de excitação. O mecanismo de recombinação de dois pólarons unindo-se para formar um bipólaron também é observado sob circunstâncias especiais. Também encontramos que dependendo do quão rápido o elétron é removido, um *breather* é criado na estrutura que contém um bipólaron. O par *breather*-bipólaron pode ser desacoplado pela ação de um campo elétrico externo.

Abstract

We investigate the effects of interchain interaction on the polaron-bipolaron transition on conjugated polymer. We use the Su-Schrieffer-Heeger model combined with the Extended Hubbard model modified to include interchain interaction, and an external electric field. We study the dynamics within the Time-Dependent Unrestricted Hartree-Fock approximation. We find that removing an electron from interacting conducting polymer chains bearing a single positively charged polaron leads to the direct transition of polaron to bipolaron state. The transition which is produced is single-polaron to bipolaron transition whose excitation spectrum explains the experimental data. The competing mechanism of two polarons merging to form a bipolaron is also observed under special circumstances. We also find that depending on how fast the electron is removed, a structure that contains a bipolaron coupled to a *breather* is created. The bipolaron-*breather* pair can be decoupled under the action of an external electric field.

Índice

Agradecimentos	iv
Resumo	vii
Abstract	viii
1 Introdução	1
1.1 Motivação	1
1.2 Objetivos	7
1.3 Histórico	9
2 Polímeros Condutores	13
2.1 Comentários Gerais	13
2.2 Ligações Duplas Conjugadas	15
2.3 Defeito Conjugacional	19
3 Fundamentos Teóricos	22
3.1 Invariância translacional e aproximação de Tight-Binding	22

3.2	Problema de muitos corpos	27
3.3	Princípio da Anti-Simetria e os Determinantes de Slater	28
3.4	Segunda Quantização	31
3.5	Modelo de Hubbard	39
3.6	O Modelo SSH	41
3.6.1	Rede Dimerizada	46
3.7	Defeitos estruturais em polímeros conjugados	52
3.7.1	Sólitons	53
3.7.2	Pólarons	54
3.7.3	Bipólarons	56
4	Metodologia	59
4.1	Hamiltoniana SSH estendida	59
4.1.1	Dinâmica	62
5	Resultados das Simulações	65
5.1	Interação total entre as cadeias	68
5.1.1	1º caso: Pólaron em uma cadeia	69
5.1.2	2º caso: Pólarons em cadeias vizinhas	75
5.1.3	3º caso: Pólarons na mesma cadeia	80
5.2	Interação parcial entre as cadeias	85
5.3	Variação na interação Coulombiana	91

6	Conclusões e Perspectivas	118
A	Apêndice	123
A.1	Artigo Publicado Relacionado com a Tese	123
	Referências	131

Lista de Figuras

1.1	<i>Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função de suas propriedades.</i>	2
1.2	<i>Comparação da condutividade dos polímeros condutores com alguns materiais. PA=Poliacetileno, PAni=Polianilina, PP=Poli(p-fenileno) e PPI=Polipirrol.</i>	10
2.1	<i>Estrutura química de alguns dos mais importantes polímeros condutores</i>	14
2.2	<i>Experimento imaginado, produzindo o poliacetileno por dehidrogenação do polietileno. No primeiro passo uma cadeia de radicais CH^{\bullet} é obtida análogo a cadeia de átomos alcalino.</i>	16
2.3	<i>Como em um metal alcalino os elétrons dos radicais CH^{\bullet} deslocalizam todos sobre o sólido. A distorção de Peierls leva então para a ligação alternada.</i>	18
2.4	<i>Deslocalização eletrônica em um anel benzeno para ilustrar que o “comportamento metálico” não é inesperado em química orgânica.</i>	19
2.5	<i>Deslocamento em uma cadeia conjugada. (a) duas ligações simples mais uma ligação pendente; (b) duas ligações duplas adjacentes levando formalmente a um átomo de carbono pentavalente.; (c) três ligações pendentes em um deslocamento.</i>	20
2.6	<i>parâmetro na alternância de ligação mudando o sinal com o deslocamento em uma cadeia conjugada.</i>	21

3.1	(a) representa o potencial periódico de uma cadeia unidimensional com uma barreira de potencial finita entre os sítios. (b) representa o potencial periódico de uma cadeia com uma barreira de potencial infinita entre os sítios.	23
3.2	Sistema de coordenadas moleculares.	28
3.3	Estrutura do poliacetileno dimerizado.	42
3.4	Isômeros do poliacetileno	43
3.5	Integral de ressonância e a aproximação desta em primeira ordem em torno do ponto de dimerização nulo.	45
3.6	Energia por grupo CH plotado em função da coordenada u	51
3.7	Defeito tipo sóliton. O defeito consiste em uma inversão do padrão de dimerização. De um lado do sóliton existe uma fase <u>A</u> , onde as ligações duplas começam em sítios pares acabam em sítios ímpares, e do outro lado existe uma fase <u>B</u> , onde as ligações duplas começam em sítios ímpares e acabam em sítios pares.	53
3.8	Estrutura de bandas do poliacetileno com um sóliton. (a) representa um sóliton neutro. (b) representa um sóliton positivo e (c) um sóliton negativo	54
3.9	Defeito tipo pólaron. Não ocorre a inversão da fase de dimerização.	54
3.10	Parâmetro de ordem e densidade média de cargas de um pólaron	55
3.11	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 dois níveis determina a carga e o spin. (a) pólaron positivo. (b) pólaron negativo.	56
3.12	parâmetro de ordem e densidade média de cargas de um bipólaron.	57

3.13	<i>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.</i>	
	<i>(a) bipólaron positivo. (b) bipólaron negativo.</i>	58
4.1	<i>Exemplos de polímeros conjugados. Observa-se que o esqueleto das ligações π possui o mesmo padrão para todos os materiais da figura.</i>	60
5.1	<i>Representação esquemática de duas cadeias de polímeros conjugados interagindo entre si. Na 1ª a interação entre as duas cadeias se dá ao longo de todos os sítios. Na 2ª a interação se dá parcialmente, ou seja, da metade para a direita.</i>	66
5.2	<i>Evolução no tempo dos níveis de energia dentro e ao redor do gap. Os níveis spin up são mostrados. O sistema muda de níveis de pólaron ($t < 80fs$) para a configuração de níveis de bipólaron ($t > 100fs$).</i>	71
5.3	<i>Parâmetro de ordem para o caso de pólaron em uma cadeia. A transição ocorreu na cadeia 2 que contém a impureza.</i>	72
5.4	<i>Densidade de carga para o caso de pólaron em uma cadeia.</i>	73
5.5	<i>Densidade de spin para o caso de pólaron em uma cadeia.</i>	74
5.6	<i>Evolução no tempo dos níveis de energia dentro e ao redor do gap. Os níveis spin up são mostrados. O sistema muda de níveis de pólaron ($t < 80fs$) para a configuração de níveis de bipólaron ($t > 100fs$).</i>	76
5.7	<i>Evolução do parâmetro de ordem (comprimento da ligações) das duas cadeias vizinhas. O pólaron na cadeia 1 permanece estável depois que o elétron extra é retirado adiabaticamente no sistema, mas o pólaron da cadeia 2 faz uma transição e torna-se um bipólaron.</i>	77

5.8	<i>Evolução da densidade de carga das duas cadeias vizinhas.</i>	78
5.9	<i>Evolução da densidade de spin das duas cadeias vizinhas.</i>	79
5.10	<i>Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap onde a cadeia 1 tem uma alta densidade de pólarons e a cadeia 2 não tem nenhum. A presença de um exciton é observado, depois da injeção de um buraco, de $t \simeq 80fs$ a $t \simeq 320fs$. Então a transição para o bipólaron é realizada.</i>	81
5.11	<i>Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.10). A transição ocorreu na cadeia 1 e surgiu um pólaron na cadeia 2.</i>	82
5.12	<i>Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.10). Os pólarons iniciais na cadeia 1 fundem-se em um bipólaron. Aqui vemos também a criação de um pólaron na cadeia 2.</i>	83
5.13	<i>Evolução da densidade de spin para o caso da Fig.(5.10).</i>	84
5.14	<i>Densidade de carga e parâmetro de ordem da cadeia 1 para a simulação onde as duas cadeias interagem do sítio $p = 31$ ao sítio $q = 60$. A transição pólaron-bipólaron pode ser vista claramente. Linha sólida: simulação tempo $t = 0fs$; linha pontilhada: simulação no tempo $t = 400fs$.</i>	86
5.15	<i>Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap no caso de cadeias interagindo parcialmente.</i>	87
5.16	<i>Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.15). A transição ocorreu com o pólaron da cadeia 2 (cadeia que contém a impureza), e na região de interação.</i>	88
5.17	<i>Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.15). O bipólaron permanece na região de interação e o outro, o pólaron da cadeia 1, vai para a na região de não-interação devido a repulsão Coulombiana.</i>	89
5.18	<i>Evolução da densidade de spin.</i>	90

5.19	<i>Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap no caso de cadeias de interação total com valor da interação Coulombiana de $U = 0,0$.</i>	92
5.20	<i>Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.19).</i>	93
5.21	<i>Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.19).</i>	94
5.22	<i>Evolução da densidade de spin.</i>	95
5.23	<i>Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap no caso de cadeias de interação total com a interação Coulombiana de $U = 1,0eV$.</i>	97
5.24	<i>Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.23).</i>	98
5.25	<i>Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.23).</i>	99
5.26	<i>Evolução da densidade de spin.</i>	100
5.27	<i>Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap no caso de cadeias de interação total com interação Coulombiana de $U = 2,0eV$.</i>	101
5.28	<i>Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.27).</i>	102
5.29	<i>Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.27).</i>	103
5.30	<i>Evolução da densidade de spin.</i>	104
5.31	<i>Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap no caso de cadeias de interação total.</i>	105
5.32	<i>Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.31).</i>	106
5.33	<i>Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.31).</i>	107
5.34	<i>Evolução da densidade de spin.</i>	108
5.35	<i>Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap no caso de cadeias de interação total com a interação Coulombiana de $U = 4,0eV$.</i>	110
5.36	<i>Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.35).</i>	111

5.37	<i>Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.35).</i>	112
5.38	<i>Evolução da densidade de spin.</i>	113
5.39	<i>Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap no caso de cadeias de interação total.</i>	114
5.40	<i>Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.39).</i>	115
5.41	<i>Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.39).</i>	116
5.42	<i>Evolução da densidade de spin.</i>	117

1

Introdução

1.1 Motivação

Um histórico sobre tecnologia de polímeros evidenciaria, sem dúvida alguma, que uma das propriedades mais importantes destes materiais sintéticos é a capacidade de comportar-se como excelentes isolantes elétricos, tanto para altas frequências quanto para voltagens. No entanto, nos últimos anos uma nova classe de polímeros orgânicos tem sido desenvolvida, cuja importância está relacionada à possibilidade de conduzir eletricidade [1]. Entre esses, os polímeros conjugados, que apresentam alta condutividade, despertam especial interesse, porque possuem estrutura relativamente simples e grande diversidade de aplicações. Os membros desta nova classe de materiais, chamados de “*metais sintéticos*”, possuem uma característica comum: longos sistemas π conjugados,

ou seja, uma alternância de ligações simples e duplas ao longo da cadeia. Inicialmente acreditava-se que os polímeros não seriam bons condutores. No entanto é sabido que, sobre certas condições, alguns polímeros podem apresentar condutividade metálica [1].

A aplicação industrial de polímeros condutores é objeto de estudo atualmente. Inúmeras aplicações tecnológicas têm sido propostas e desenvolvidas. O uso de polímeros condutores em circuitos moleculares, transistores, sensores de temperatura e células de energia solar tem sido amplamente investigados [2–12]. A Figura (1.1) ilustra algumas aplicações conhecidas e outras propostas para os polímeros condutores, em função das suas propriedades [13].

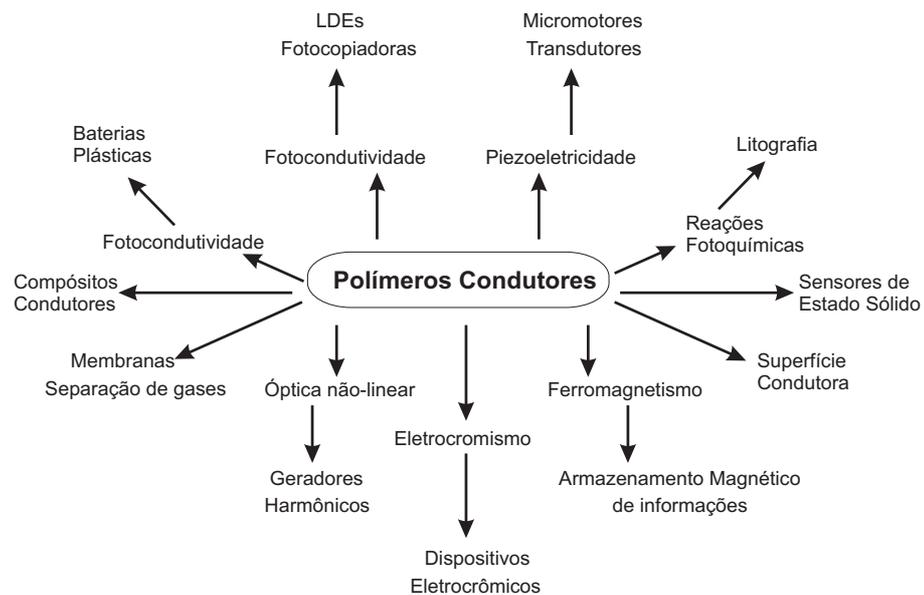


Figura 1.1: Esquema mostrando várias aplicações conhecidas e propostas para polímeros condutores, em função de suas propriedades.

As Propriedades básicas destes sistemas são também de grande interesse, especialmente em questões a respeito do mecanismo microscópico do transporte de cargas e

energia. Suas propriedades semicondutoras estão relacionadas com a resposta eletrônica não-linear do sistema elétron-rede acoplado. O estado fundamental não degenerado dos elétrons- π é capaz de formar, por interação elétron-rede, estados eletrônicos auto-localizados chamados de pólarons e bipólarons. As excitações eletrônicas não-lineares do sistema elétron- π distingue a física semicondutora destes materiais dos semicondutores inorgânicos tridimensionais. Pólarons e bipólarons, portanto, tem o papel principal na determinação de injeção de carga, propriedades ópticas e de transporte em polímeros condutores. A importância destes materiais encontra-se nos fenômenos peculiares causado pela presença de tais excitações não-lineares. Este fenômeno está associado com características proeminentes da condutividade elétrica que pode variar em muitas ordens de grandeza na magnitude com dopagem de impurezas [14]. A condutividade parece estar diretamente ligada à estabilidade destes defeitos, uma vez que seriam eles os responsáveis pela condutividade dos polímeros conjugados. O estudo da estabilidade destes defeitos é feito numericamente com colisões entre sólitons, interações entre defeitos e impurezas, bem como estabilidade mediante aplicação de campo elétrico externo [15–18].

Dentre as vantagens de um “plástico” semicondutor temos o fato de seu baixo custo de produção, fartura de matéria prima e a existência de processos de reciclagem, que são pontos importantes no campo industrial, além do interesse evidente de combinar em um mesmo material as propriedades elétricas de um semicondutor ou metal com as vantagens de um polímero.

Mas afinal de contas, o que é um polímero? Um polímero é uma macromolécula formada pela repetição de unidades moleculares menores (monômeros). A ligação entre

essas unidades é do tipo covalente e a interação entre cadeias é mais fraca, normalmente do tipo van der Waals. Analisando o estado eletrônico em orbitais moleculares de cada monômero separadamente, é possível a construção de um modelo que descreva o processo de transporte de carga e propriedades ópticas dos polímeros condutores. Nesta abordagem, os orbitais moleculares degenerados quando superpostos, quebram sua degenerescência pela formação de outros estados eletrônicos. Dessa forma formam-se as bandas de energia [19], ou seja, os orbitais moleculares ligantes formam a banda de valência e os orbitais moleculares anti-ligantes formam a banda de condução. Nesses sistemas, os portadores de carga são defeitos na rede criados pela polarização local e efeitos de relaxação. Tais defeitos, criam uma redistribuição de estados no espectro de energia.

A maior parte do entendimento acerca das propriedades eletrônicas dos semicondutores pode ser interpretada usando o modelo de bandas de energia. Esse modelo assume periodicidade da rede e costuma desprezar os efeitos de correlação entre elétrons. A teoria dos éxcitons surge quando consideramos excitações dos elétrons dentro da rede. Para o cálculo de efeitos de transporte, esse modelo deve levar em consideração as interações devido a vibração da rede. Em geral, éxcitons são uma excitação eletrônica dos estados eletrônicos. Segundo o modelo de transporte de carga em polímeros, um éxciton é um elétron e um buraco acoplados. Nesse sentido são um exemplo de correlação em problemas de muitos corpos.

Na descrição das propriedades ópticas e mecanismos de transporte de carga em polímeros condutores, excitações não-lineares como sólitons, pólarons e bipólarons são fundamentais. É importante ressaltar que neste contexto “sólitons” são ondas que se pro-

pagam sem dispersão dentro do meio. A existência de sólitons no poliacetileno decorre de uma dupla degenerescência do estado fundamental, causada pela instabilidade de Peierls [20]. Essas estruturas podem ser neutras com spin $\pm\frac{1}{2}$, ou carregadas, com carga $Q = \pm e$, sem spin. Pólarons são quasi-partículas que se movem pela cadeia polarizando sua vizinhança e modificando o tamanho das ligações. Tais estruturas podem ter carga $Q = \pm e$ com spin $\pm\frac{1}{2}$, respondendo simultaneamente ao campo elétrico e magnético. Um bipólaron pode ser considerado uma ligação de um par de sólitons carregados. Assim, esta estrutura terá carga $\pm 2e$ e spin nulo. Os principais mecanismos de formação dessas estruturas são a fotoexcitação e a dopagem.

Ainda recentemente, somente algumas investigações químico-quânticas tem sido desenvolvidas para o entendimento dos efeitos da interação entre cadeias em sistemas conjugados- π . Haveria muitas razões por detrás desta situação: (i) a dificuldade intrínseca em avaliar corretamente estas interações; de fato, enquanto a ligação intra-cadeia tem natureza covalente, a ligação entre-cadeias relaciona-se com forças de dispersão de van-der-Waals cuja descrição, na essência, necessita de um tratamento exato da correlação eletrônica; (ii) é comum a opinião que na maioria dos casos as principais propriedades eletrônicas são governadas pelo o que ocorre em uma única cadeia; (iii) o pouco conhecimento sobre o preenchimento da cadeia, com algumas excessões, polímeros conjugados tem um pequeno grau de cristalinidade. Convém notar que nos casos onde a interação entre-cadeias é sabido ser importante, por exemplo, para propriedades de transporte que obviamente dependem da transferência entre cadeias, é que a maior parte dos modelos fenomenológicos tem sido desenvolvido.

No entanto, descobertas recentes tem forçado químicos-quânticos interessados em materiais poliméricos ir além da aproximação de uma única cadeia:

- no caso da fotoluminescência, um número de estudos experimentais tem realçado a influência da interação entre-cadeias que vão de soluções diluídas ao estado sólido [21–26] e trouxe para a luz resultados um tanto contraditórios: (*i*) um aparente aumento no tempo de vida radioativo sem qualquer perda substancial na eficiência quântica [23]; uma falta da correlação entre a dinâmica da luminescência e da rápida absorção foto-induzida, uma característica que não é observada por cadeias isoladas [21, 26]; e, em alguns casos, um significativo decaimento na fluorescência quântica produzida [22];
- a descoberta do fenômeno de transferência de carga que depende criticamente da separação de carga do par elétron-buraco fotoexcitado sobre cadeias de natureza diferente, tem atraído muita a atenção no contexto de aplicações fotovoltaicas; este é o caso por exemplo do polímero conjugado/sistemas fulereno [27].

Além dos estudos de polímeros conjugados dopados, há hoje em dia um grande interesse no uso de polímeros conjugados em diodos emissores de luz (os chamados LED's). Antes da emissão da luz, elétrons e buracos são transportados através do material polimérico sob a influência de um campo elétrico externo. A eficiência do LED depende crucialmente deste transporte, o qual envolve processos de interação intra- e entre-cadeias. É bem conhecido que removendo ou adicionando elétrons em polímeros conjugados cria defeitos carregados localizados na forma de pólarons [28] e/ou sólitons [29]

(o último somente no caso do trans-poliacetileno). Acredita-se que a carga portando estados é de fundamental importância para o transporte de carga na fase não-metálica dos polímeros conjugados [30]. Imagina-se o pólaron realizando até mesmo o transporte de carga entre-cadeias; este processo deve envolver a transferência de carga de uma cadeia para outra seguida pela criação de um defeito geométrico na cadeia receptora da carga e uma correspondente aniquilação do defeito pólaron na cadeia doadora da carga. [31].

Portanto, uma descrição consistente da dinâmica do mecanismo de criação, estabilidade e transição de pólarons e bipólarons constitui um problema crítico no entendimento destes materiais. Dois mecanismos têm sido propostos para explicar a transição de estados pólarons para bipólarons. Recombinação de pólarons para bipólarons, onde o bipólaron é gerado quando pólarons com a mesma carga elétrica encontram-se [32–34]; a transição de pólaron para bipólaron, onde a estrutura do pólaron é transformada pela adição de uma única carga elétrica [35–37]. O domínio de cada um destes dois mecanismos é ainda objeto de discussões controversas na literatura [15, 16, 38–42, 45–49].

1.2 Objetivos

Neste trabalho investigamos os efeitos da interação de cadeias de polímeros conjugados nas transições pólaron-bipólaron. O objetivo é verificar se a interação entre cadeias é relevante para a descrição da transição do pólaron em bipólaron e qual dos dois mecanismos que tem sido propostos para explicar a transição prevalece, a da recombinação

de pólarons ou a transição direta onde o polaron é transformado de maneira direta pela adição de uma carga elétrica.

A dinâmica dos pólarons e bipólarons carregados propagando-se pelas cadeias dos polímeros é estudada através de soluções numéricas das equações de movimento tanto para a parte eletrônica quanto para a parte de rede do sistema. Usamos o modelo de Hamiltoniano Su-Schrieffer-Heeger (SSH) e de Hubbard [50] combinados e estendidos para incluir um campo elétrico externo e interação elétron-elétron com quebra de simetria tipo Brazovskii-Kirova (BK) [28] e acrescentando o termo de interação entre as cadeias. O trabalho é desenvolvido com simulações numéricas, que utilizam a aproximação de Hartree-Fock dependente do tempo. Um estado inicial é encontrado auto-consistentemente e efetuamos a dinâmica do sistema integrando a equação de Schrödinger discretizando o tempo. A evolução da parte da rede utiliza as equações de Euler-Lagrange.

Estudamos a interação entre pólarons de diferentes cadeias na presença ou não de diferentes impurezas e de diferentes intensidades da interação Coulombiana. Nossos resultados dão conta de que a interação entre-cadeias é fundamental para a descrição da transição polaron-bipolaron. A transição direta de polaron para bipolaron é o mecanismo mais comum. Em nossos cálculos, pólarons associados com as impurezas ou as regiões de interação tem preferência para se tornar bipólarons. Duas cadeias, uma com alta concentração de pólarons e a outra sem nenhum inicialmente, na transição surge na primeira um bipolaron e na segunda, onde não havia nenhum defeito, um polaron. Com a rápida retirada de elétrons há o aparecimento de *breather*, associados aos bipólarons.

1.3 Histórico

Desde a síntese acidental do poliacetileno, em 1971 [51], várias pesquisas têm sido feitas em torno da classe dos polímeros conjugados. O conceito de que polímeros conjugados são isolantes foi radicalmente alterado quando o grupo de MacDiarmid, com a participação de Shirakawa, mostrou em 1977 que a condutividade do poliacetileno pode ser aumentada via dopagem [52]. A condutividade do poliacetileno chega a aumentar 13 ordens de grandeza quando é feito o processo de dopagem, chegando a níveis de condutividade comparáveis aos níveis metálicos. Esta descoberta foi o ponto de partida nos estudos de polímeros condutores e estimulou pesquisas levando a publicação de centenas de artigos nos anos que se seguiram. Como anunciado recentemente, a condutividade de um filme de poliacetileno esticado pode alcançar $10^5 S/cm$, Figura (1.2). Só por comparação lembremos que o alcance da condutividade do cobre é de $6 \cdot 10^5 S/cm$. Criou-se então uma nova classe de polímeros que tinha em comum o fato de serem sistemas longos conjugados de ligações π que combinavam em um mesmo material propriedades de semicondutores e metais, com as vantagens de um polímero [53,54]. O processo de dopagem destes polímeros condutores, assim como em alguns semicondutores inorgânicos, não altera a estrutura do material, com a diferença de que na dopagem de um polímero, as impurezas não são introduzidas na cadeia, mas sim na sua vizinhança.

Em 1979, Su, Schrieffer e Heeger propuseram que a condutividade do poliacetileno estava relacionada com defeitos estruturais [50, 55] e que a existência destes defei-

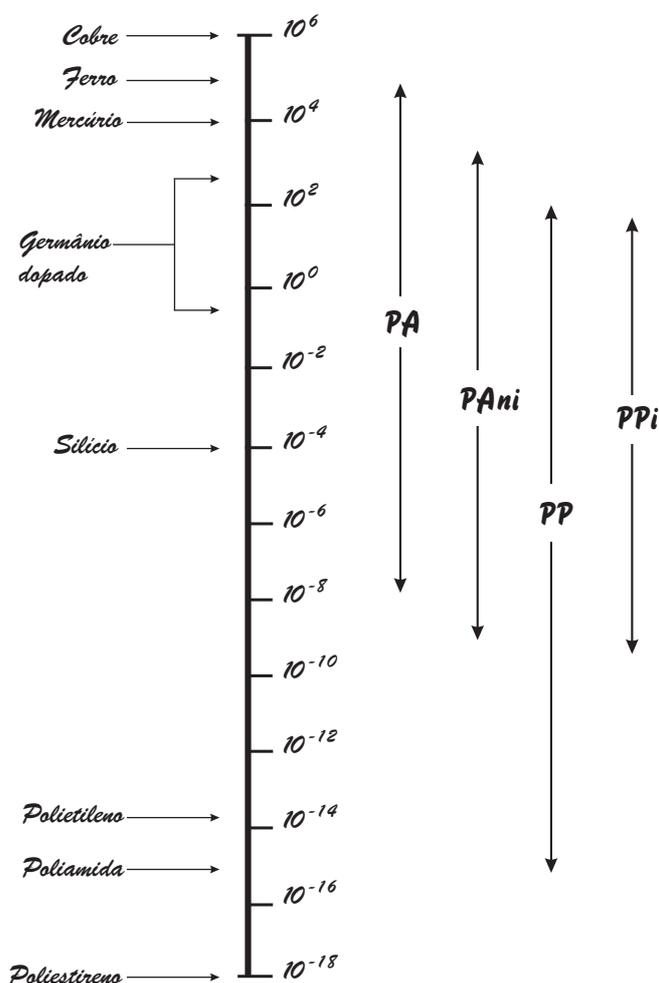


Figura 1.2: Comparação da condutividade dos polímeros condutores com alguns materiais. PA=Poliacetileno, PAni=Polianilina, PP=Poli(p-fenileno) e PPI=Polipirrol.

tos era facilitada quando o material era exposto a substâncias dopantes. Estes defeitos estruturais funcionariam como portadores de cargas, reagindo a um campo elétrico externo com um movimento ordenado na rede [38–42, 45]. Estas excitações seriam sólitons, pólarons e bipólarons [46–48]. Aspectos como energia, massa, comprimento entre outros, também foram tratados evidenciando a importância dos sólitons no mecanismo de transporte de carga. Ainda em 1979, Hajime Takayama, Y. R. Lin-Liu e Kazumi Maki,

estudaram o Hamiltoniano do modelo SSH no limite contínuo [49]. Este modelo se mostrou bastante poderoso por encontrar configurações tipo sólitons, pólaron e bipólaron em polímeros conjugados analiticamente. Em 1982 Fincher e outros [57] investigaram a magnitude da distorção de dimerização através de técnicas de raio-x para o trans-poliacetileno. Essas distorções puderam dizer sobre a magnitude do gap de energia. Concluiu-se que as interações elétron-elétron não são dominantes nos processos físicos de cadeias de poliacetileno. Em 1986 Wang e outros [42] mostraram, em um estudo de polímeros conjugados não degenerados por meio de um hamiltoniano do tipo SSH modificado, que soluções do tipo pólarons e bipólarons são energeticamente mais favoráveis. Shimoi e Abe, em 1994 [43], pesquisaram a estabilidade de pólarons e bipólarons para uma cadeia. Eles constataram, em um estudo teórico, que interações Coulombianas suprimem significativamente a estabilidade de bipólarons, e para parâmetros realísticos os portadores carregados são mais prováveis na forma de pólarons em baixos níveis de dopagens. O primeiro estudo teórico levando em consideração a interação entre cadeias de polímeros conjugados foi feito em 1993 por Magela e Terai [44]. Eles estudaram a dinâmica de sólitons em trans-poliacetileno em cadeias acopladas sobre a ação de um campo elétrico externo. A dinâmica de pólarons em um sistema de cadeias acopladas na presença de um campo elétrico externo, novamente somente em trans-poliacetileno, foi feito por Johansson e Stafström, em 2001 [56]. Eles investigaram como um pólaron migra através de um rede de polímeros, isto é, a situação na qual um pólaron alcança o fim da cadeia e é espalhado para as cadeias vizinhas. Em 2000 a Academia Sueca de Ciência concedeu a Alan J. Heeger, Hideki Shirakawa e Alan G. MacDiarmid o premio Nobel de

Química pela descoberta e desenvolvimento dos polímeros condutores.

Este trabalho é organizado como segue: No **Capítulo 2**, apresentamos os conceitos fundamentais, e qualitativos, a cerca dos polímeros condutores, assim como algumas de suas propriedades. No **Capítulo 3**, apresentamos uma breve revisão da teoria quântica de muitos corpos e o modelo teórico que melhor explica a condutividade em polímeros conjugados. No **Capítulo 4**, propomos um modelo estendido para levar em consideração a interação entre-cadeias. No **Capítulo 5**, apresentamos os resultados obtidos. Finalmente, as conclusões deste trabalho e as perspectivas são discutidas no **Capítulo 6**.

2

Polímeros Condutores

2.1 Comentários Gerais

Diz a tradição que Confúcio ao ser perguntado por um bom Rei como nomear os cargos de seu reino teria respondido: “em primeiro lugar, coloque a terminologia em ordem”. Com relação aos polímeros condutores, o Rei teria um longo e árduo trabalho .

A Figura (2.1) mostra a estrutura química básica de alguns dos mais importantes polímeros condutores. O arranjo regular na alternância das ligações simples e duplas, características dos polienos, é claramente visível. (Em polianilina o par de elétron extra em átomos de nitrogênio trivalente participa na formação da banda, tal que esta substância também é conjugada).

Nenhum dos polímeros mostrados na Figura (2.1) são bons condutores elétricos

quando puros quimicamente. Eles são isolantes, ou, quando muito, semicondutores. Somente depois do tratamento com agentes de oxidação ou redução é que fazem eles se tornarem condutores. Este procedimento é chamado de dopagem; mas algumas pessoas não gostam do termo “dopagem” neste contexto.

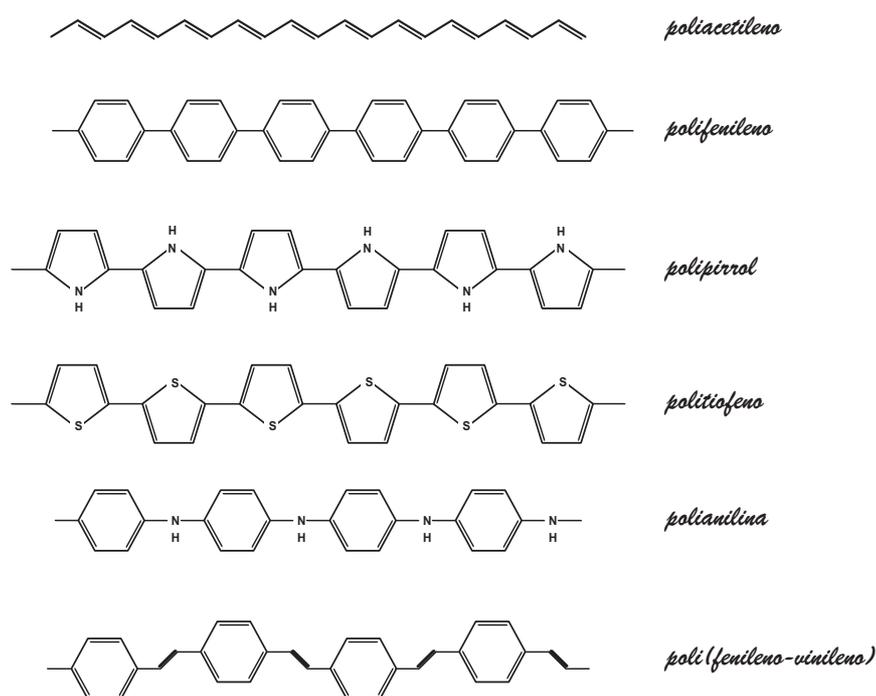


Figura 2.1: Estrutura química de alguns dos mais importantes polímeros condutores

Em física de semicondutores, semicondutores não-dopados são intrinsecamente condutores, já os semicondutores dopados são extrinsecamente condutores. Em contraste, polímeros dopados são freqüentemente atribuídos a um “polímero intrinsecamente condutor”. Isto é para distingui-los de polímeros que adquirem condutividade pelo acúmulo com partículas condutoras, semelhantes a carbonos pretos, flocos de metal, ou fibras de aço inoxidável. Nós chamamos estes materiais de “polímeros conjugados”; entretanto de-

vemos admitir que este nome soa também científico para adquirir financiamento ou atrair a atenção das engenharias aplicadas. Afortunadamente, nós também usamos a expressão “*synthetic metals*” (metais sintéticos).

Este capítulo é focado nos conceitos físicos dos polímeros conjugados. Tratamos o assunto do ponto de vista do acoplamento elétron-rede e ignoramos a influência igualmente importante da correlação eletrônica. Artigos de resumo relevantes foram publicados por Roth e Bleier [58] e por Heeger *et al* [59], e uma monografia por Lu [60]. No próximo capítulo veremos uma revisão bibliográfica do modelo teórico que melhor explica a condutividade em polímeros.

2.2 Ligações Duplas Conjugadas

Da química orgânica nós conhecemos vários tipos de ligações: isolada, acumulada e conjugada. Ligações duplas conjugadas são ligações duplas separadas por ligações simples. Olhando a Figura (2.1) notamos ligações simples e duplas alternadas ao longo de todos os polímeros mostrados (com exceção da polianilina - mas na polianilina há um par de elétron extra nos átomos de nitrogênio e conjugação de passos através destes pares extras). Ligações duplas conjugadas comportam-se totalmente diferente das ligações duplas isoladas. Como a própria palavra significa, ligações duplas conjugadas agem coletivamente, reconhecendo que a ligação dupla mais próxima também é uma ligação dupla. Para realçar este fato, um colega uma vez me disse o seguinte provérbio chinês: “*Puxe um*

cabelo e você excita o corpo todo”.

Para discutir a física das ligações duplas conjugadas podemos observar um polímero conjugado com alta simetria: o *poliacetileno*. No experimento imaginado (Figura (2.2)) o poliacetileno pode ser preparado do polietileno, da qual é simplesmente um polímero de cadeia-linear saturada (compostos orgânicos “saturados” são aqueles sem ligações duplas). O Polietileno é uma cadeia em zigzag de átomos de carbono com dois

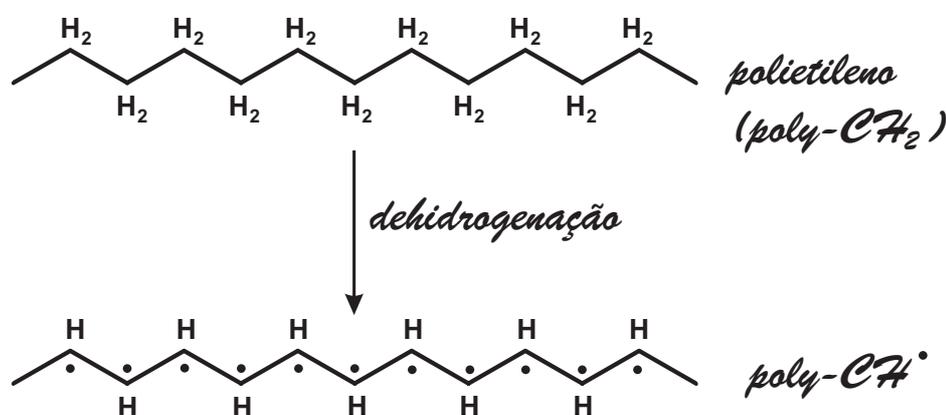


Figura 2.2: Experimento imaginado, produzindo o poliacetileno por dehidrogenação do polietileno. No primeiro passo uma cadeia de radicais CH^\bullet é obtida análogo a cadeia de átomos alcalino.

átomos de hidrogênio por átomo e carbono. Removendo um átomo de hidrogênio por átomo de carbono leva-nos, num primeiro momento, a uma porção de elétrons não ligados por toda a parte. Obtemos então uma cadeia de radicais CH^\bullet . Um radical CH^\bullet tem alguma similaridade com um átomo alcalino: ambos tem um elétron extra. A cadeia Poli- CH^\bullet na Figura (2.2) assemelha-se com a cadeia sódio (em metais alcalinos os elétrons extras são elétrons “s”. Em um radical CH^\bullet , a carga extra é um elétron “p”).

A primeira vista poderíamos esperar um metal, e isto não seria surpresa pois o poliacetileno é “um metal sintético por excelência”. Entretanto, o acoplamento elétron-rede poderá causar uma transição de Peierls e levar o metal a ser um isolante, pelo menos a baixas temperaturas (depois veremos que a dopagem suprime a transição de Peierls).

Na Figura (2.3) o “estado metálico” do poliacetileno (acima) e a transição para o estado isolante (abaixo) são ilustrados de maneiras ligeiramente diferentes. No estado metálico os elétrons são representados como deslocados sobre a cadeia inteira. A linha tracejada deve aludir ao comportamento da onda de Bloch dos elétrons. Deslocamento, não desconhecido pela química orgânica, é encontrado em anéis aromáticos; depois o deslocamento é simbolizado pela estrutura de ressonância (Figura (2.4)). Diferentemente do benzeno, entretanto, uma cadeia estendida suficientemente longa não é um anel aromático, e então este estado metálico poderá não ser realizado. De fato, uma alternância de ligações longas e curtas poderá ocorrer, como indicado na parte de baixo da Figura (2.3) (onde ligações curtas são desenhadas como ligações duplas e ligações longas são as ligações simples). Devido a esta alternância, há um gap na densidade de estados eletrônico. Todos os estados abaixo do gap são ocupados e formam a banda de valência, os estados acima do gap estão vazios e formam a banda de condução.

Os químicos chamam estas bandas de bandas π e π^* . Para a discussão do poliacetileno eles preferem uma aproximação via orbitais moleculares do que via física do estado-sólido. Eles primeiro ligam dois radicais CH^\bullet para formar um par de $(CH)_2$ com uma ligação dupla entre os dois grupos de CH que consistem de uma ligação σ e uma π . Em uma cadeia de polímero os elétrons “s” formam ligações “ σ ”, e os elétrons

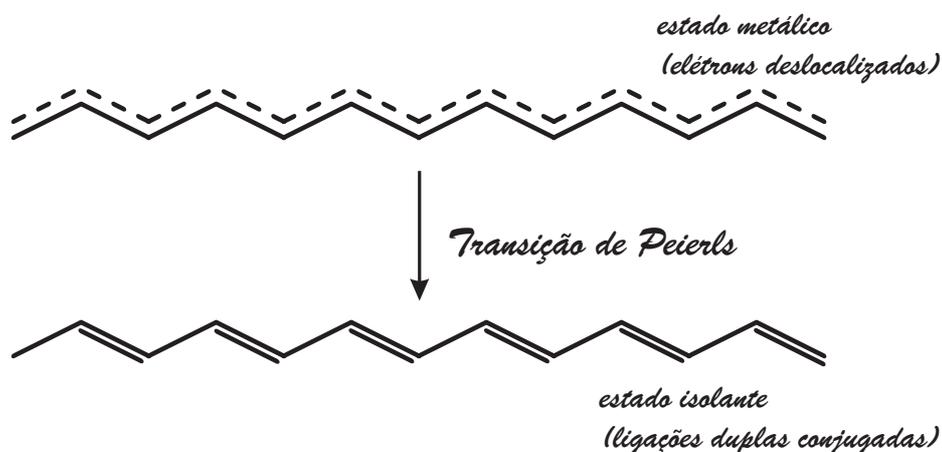


Figura 2.3: Como em um metal alcalino os elétrons dos radicais CH^\bullet deslocalizam todos sobre o sólido. A distorção de Peierls leva então para a ligação alternada.

“p” formam as ligações “ π ”. Aqui temos um orbital ligante π e um orbital anti-ligante π^* , formando uma cadeia macromolecular com estes pares $(CH)_2$, e os orbitais π e π^* dividem-se para dar as bandas. O que os físicos do estado-sólido chamam de “acima da banda de valência” traduz na linguagem química para “orbital molecular altamente ocupado” (HOMO). O “abaixo da banda de condução” é então chamado de “orbital molecular pouco ocupado” (LUMO). Os físicos do estado-sólido começam com uma banda, a largura de que é dada pela interação média entre átomos de carbono simples, e então a alternância das ligações abrem um gap; os químicos começam com o gap, seguido pelo alargamento dos orbitais π e π^* através da interação entre pares de carbono. O gap $\pi - \pi^*$ em poliacetileno é de aproximadamente $1,7eV$. Isto é bem na região dos conhecidos semicondutores inorgânicos (diamante: $5,4eV$; GaAs: $1,43eV$; Si: $1,14eV$; Ge: $0,67eV$). Como para um semiconductor, o gap pode ser determinado pela absorção óptica. O gap da banda do poliacetileno é muito maior do que o gap Peierls.

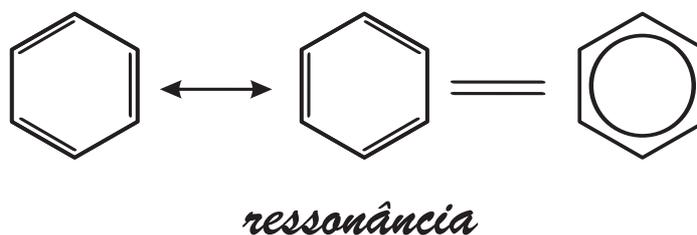


Figura 2.4: Deslocalização eletrônica em um anel benzeno para ilustrar que o “comportamento metálico” não é inesperado em química orgânica.

2.3 Defeito Conjugacional

No poliacetileno há estritamente alternância de ligação. Para um químico isto é trivial, porque dímeros (pares) foram polimerizados (formados). Para um físico a dimerização é uma fase de transição de um estado metálico para um de semicondutor. Embora admitindo que esta fase de transição seja hipotética ($T_p \approx 10000K$) os físicos podem imaginar que há transição de fase nucleadas em vários pontos da cadeia com domínios crescentes ao redor destes centros de nucleação. Finalmente, deslocamentos são criados em domínios que se tocam, como indicado na Figura (2.5).

Tais deslocamentos são muito interessantes. Na Figura (2.5) a alternância de ligação é interrompida por duas ligações simples adjacentes. Para manter o átomo de carbono na “barreira de domínio” (como um defeito) tetravalente, uma ligação pendendo (móvel) deve existir (duas ligações juntas de carbonos vizinhos, uma do átomo de hidrogênio; a quarta ligação não tem parceiro). Ligações movendo-se não são extraordinárias em física de semicondutores: por exemplo, em silicões amorfos elas são bas-

tante comuns. O defeito mostrado na Figura (2.5) é um radical em uma cadeia poliena. Ele pode ser detectado por ressonância de spin eletrônica (ESR) por causa de seus spins não emparelhados. Seriam barreiras de domínios com duas ligações duplas possivelmente se tocando, como na Figura (2.5b)? Tecnicamente isto levaria a um átomo de carbono com 5 ligações e portanto o defeito poderia preferivelmente ser mostrado como na Figura (2.5c). Mas há realmente alguma diferença entre as Figuras (2.5a) e (2.5c)? Na

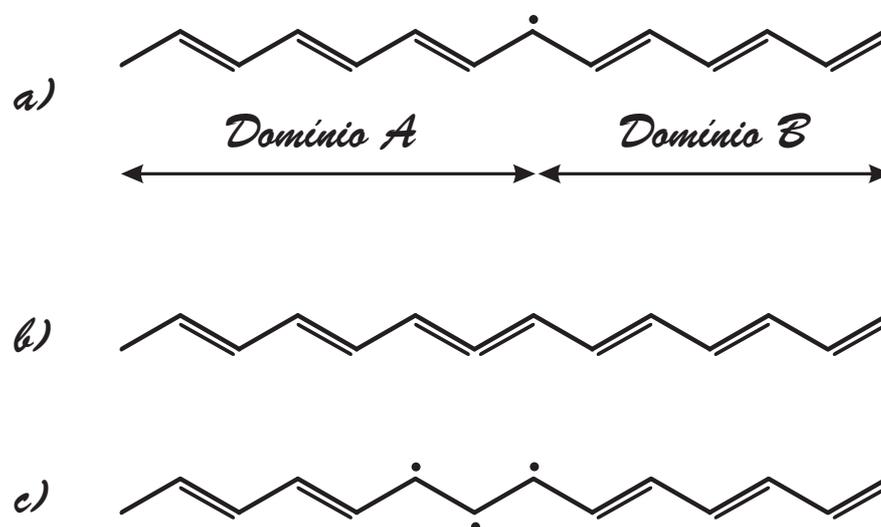


Figura 2.5: Deslocamento em uma cadeia conjugada. (a) duas ligações simples mais uma ligação pendente; (b) duas ligações duplas adjacentes levando formalmente a um átomo de carbono pentavalente.; (c) três ligações pendentes em um deslocamento.

Figura (2.5c), da qual três elétrons formam um par mas o que está a esquerda sozinho é uma esquerda aberta. (Como veremos depois, deslocamentos podem ser neutros ou carregados positivamente ou negativamente, dependendo da ocupação eletrônica. Portanto você não deve ver dois pares de elétrons na Figura (2.5b) e nem três ligações pen-

dendo na Figura (2.5c). Atualmente, sabemos que os deslocamentos não são bem localizados como mostrado na Figura (2.5) e o defeito se estende sobre pelo menos 10 ligações, modificando-se gradualmente a alternância da ligação.

Nós definimos um parâmetro da alternância no comprimento da ligação como o parâmetro " y_i " (parâmetro de ordem), que será vista com mais detalhes no capítulo 3. Esta mudança no sinal é o defeito (Figura (2.6)).

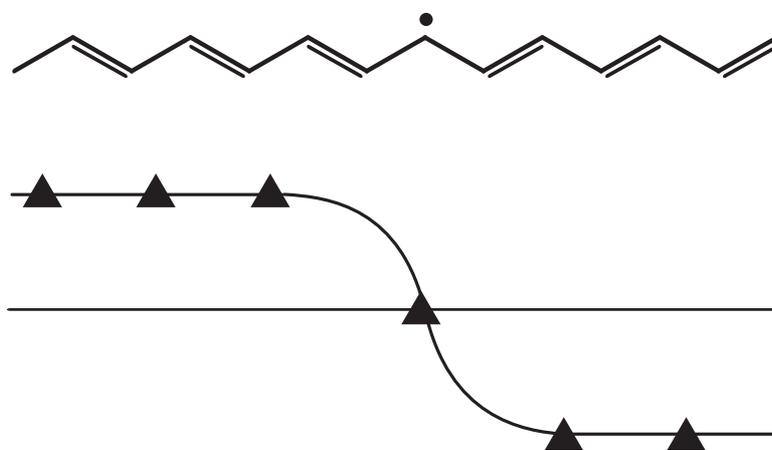


Figura 2.6: parâmetro na alternância de ligação mudando o sinal com o deslocamento em uma cadeia conjugada.

3

Fundamentos Teóricos

Neste capítulo será apresentado um breve resumo do tratamento do problema de muitos corpos em polímeros e serão introduzidos os principais modelos utilizados neste trabalho.

3.1 Invariância translacional e aproximação de Tight-Binding

A periodicidade dos polímeros, permite que sejam feitos cálculos em escala nanométrica, levando em conta a estrutura atômica deste tipo de material. Dentre as aproximações utilizadas para estudar polímeros, a aproximação **Tight-Binding** se mostrou bastante eficaz. A aproximação consiste em considerar as interações somente entre primeiros vizinhos. Quando polímeros unidimensionais são considerados, a aproximação **Tight-Binding** pode ser feita levando em conta a periodicidade da cadeia. Esta periodicidade é traduzida em uma simetria discreta do sistema denominada simetria de translação.

Considere um sistema submetido a um potencial periódico num sistema unidimensional (por simplicidade), onde $V(x \pm a) = V(x)$, com a sendo o espaçamento da rede Figura (4.1).

Consideremos então o movimento de elétrons em uma rede com potencial periódico.

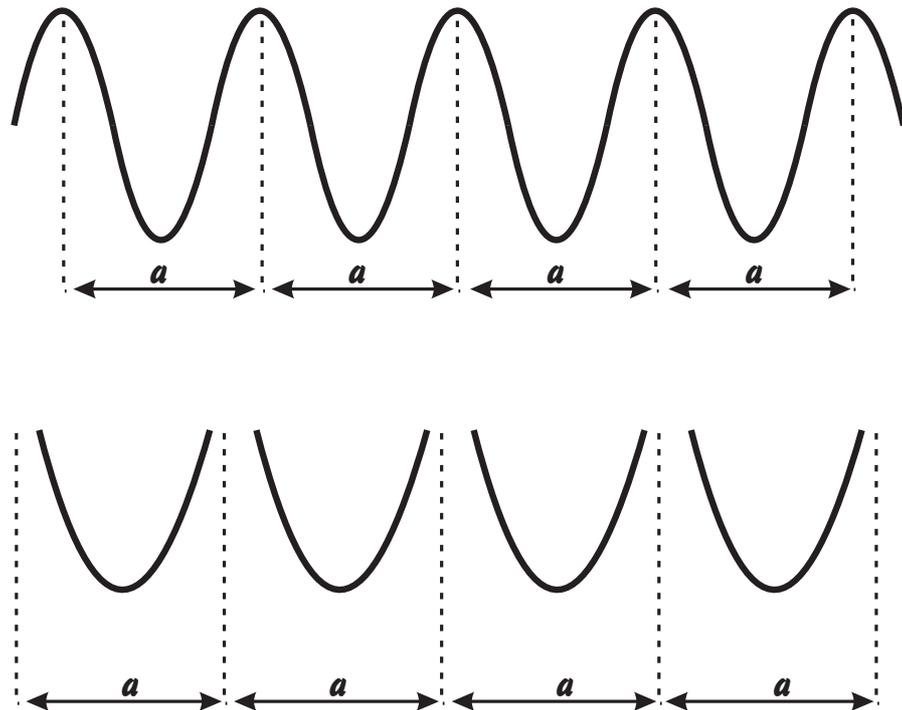


Figura 3.1: (a) representa o potencial periódico de uma cadeia unidimensional com uma barreira de potencial finita entre os sítios. (b) representa o potencial periódico de uma cadeia com uma barreira de potencial infinita entre os sítios.

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

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

Em geral, um hamiltoniano não é invariante sobre translação $\tau(l)$, onde l é arbitrário.

Entretanto, quando l coincide com o período do potencial a , podemos observar que:

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

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

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

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

O hamiltoniano e o operador de translação podem ser simultaneamente diagonalizados. O operador de translação é unitário, mas não é hermitiano, portanto seu autovalor é um número complexo de módulo 1.

Consideremos um ket $|n\rangle$ dado por $C_n^\dagger| \rangle$. Este ket representa um elétron localizado no n -ésimo sítio da rede. Quando temos 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 . Então o ket $|n\rangle$ é claramente um estado fundamental da hamiltoniana com energia E_0 . Ou seja, $H|n\rangle = E_0|n\rangle$. Estados similares localizados em qualquer sítio da rede, são também auto-estados de mesma energia, portanto uma combinação linear de auto-estados $|n\rangle$ também é um auto-estado desta hamiltoniana.

Notamos que o ket $|n\rangle$ não é auto-estado do operador de translação:

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

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

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

Aplicando o operador de translação $\tau(a)$ pode-se observar que:

$$\begin{aligned}
 \tau(a)|\theta\rangle &= \sum_n e^{i\theta n} \tau(a)|n\rangle \\
 &= \sum_n e^{i\theta n} |n+1\rangle \\
 &= \sum_n e^{i\theta(n-1)} |n\rangle \\
 &= e^{-i\theta} |\theta\rangle.
 \end{aligned} \tag{3.7}$$

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

Quando se considera um caso mais realístico, onde a barreira de potencial não é infinita entre sítios adjacentes, a função de onda $\langle x|\theta\rangle$ não é localizada. Existe um espalhamento desta função de onda nos sítios vizinhos. A aproximação **Tight-Binding** consiste em considerar somente a interação com os primeiros vizinhos. Portanto:

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

então:

$$H|n\rangle = E_0|n\rangle - \Delta|n-1\rangle - \Delta|n+1\rangle. \tag{3.8}$$

Quando aplicamos H em $|\theta\rangle$ obtemos:

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

Então para uma cadeia com barreira de potencial finita entre os sítios da rede, utilizando a aproximação de **Tight-Binding**, o ket $|\theta\rangle$ é também auto-estado de H com

autovalor variando entre $E_0 - 2\Delta$ e $E_0 + 2\Delta$. O significado físico de θ pode ser obtido analisando a função de onda $\langle x|\theta\rangle$.

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

obtendo a equação:

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

Com $\theta = ka$, uma solução teste é:

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

e obtêm-se a condição:

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

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

Esta condição é o teorema de Bloch. A função de onda para $|\theta\rangle \equiv |k\rangle$ é uma onda plana caracterizada pelo vetor k e modulada por uma função periódica $u_k(x)$. θ varia entre $-\pi$ e π , enquanto k varia entre $-\pi/a$ e π/a . k variando nesta região é interpretado como um vetor do espaço recíproco na primeira zona de Brillouin. O autovalor da energia é dado por:

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

este autovalor não depende da forma detalhada da energia potencial.

Quando consideramos um sistema de muitos elétrons, existe o princípio de exclusão de Pauli, que impede que dois elétrons com o mesmo spin estejam em um mesmo

auto-estado $|k\rangle$. Quando se trata de muito elétrons, muitas vezes, é necessário incluir a interação Coulombiana entre os elétrons da rede.

3.2 Problema de muitos corpos

Consideramos a equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Phi\rangle = H |\Phi\rangle, \quad (3.15)$$

em que \hbar é a constante de Plank, H é o operador hamiltoniano e $|\Phi\rangle$ é o estado. Os elétrons e os núcleos são descritos em função das coordenadas r_i e R_A respectivamente, Figura (3.2). A distância entre elétrons é dada por $r_{ij} = |r_i - r_j|$ e entre os núcleos dada por $R_{AB} = |R_A - R_B|$. A distância entre um elétron e um núcleo é dada por $r_{iA} = |r_i - R_A|$. Os índices i, j indexam os elétrons e o índices A, B indexam os núcleos.

Lembrando que essas equações estão em unidades atômicas, o hamiltoniano do sistema assume a forma

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (3.16)$$

Nessa equação, M_A é a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron, Z_A é o número atômico do núcleo A . Os índices nos laplacianos indicam diferenciação nas coordenadas dos elétrons (i) e nas coordenadas dos núcleos (A). O primeiro termo no ha-

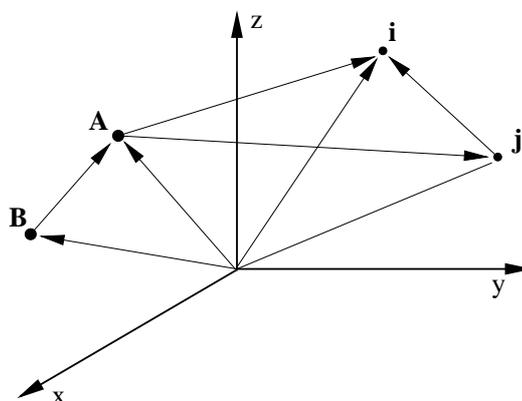


Figura 3.2: Sistema de coordenadas moleculares.

miltoniano é devido à energia cinética dos elétrons, o segundo devido à energia cinética dos núcleos, o terceiro devido à energia de atração entre elétron e núcleo, o quarto termo é devido à repulsão entre elétrons e o último termo é devido a repulsão entre núcleos.

3.3 Princípio da Anti-Simetria e os Determinantes de Slater

É possível obter uma teoria satisfatória, com a finalidade de solucionar o problema de muitas partículas, se levarmos em consideração o princípio da anti-simetria. *“Uma função de onda de muitos elétrons deve ser anti-simétrica, com respeito a uma inversão da coordenada x (posição e spin) de quaisquer dois elétrons”*, ou seja,

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

Esta é uma forma geral do conhecido “princípio de exclusão de Pauli”, que é um dos postulados da mecânica quântica. Tal resultado pode ser introduzido em nossa formulação

pelos determinantes de Slater.

Para isso, definiremos 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 r . Essa coordenada descreve a distribuição espacial de um elétron onde a probabilidade de achá-lo em um volume dr é dada por $|\psi_i(r)|^2 dr$. Usualmente essas funções assumem uma forma ortonormal, isto é,

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

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker e o $*$ representa a operação de conjugação complexa. Se escolhermos orbitais espaciais que formem uma base, podemos escrever qualquer função como

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

em que os coeficientes b_i são as componentes de $f(r)$ na base $\{\psi_i\}$. Dessa forma, devemos introduzir o spin para completar a descrição da função de onda do elétron. Então temos

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

em que as funções α e β são os spins up e down, respectivamente e $\chi(x)$ 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

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

em que $h(i)$ representa o operador energia cinética do elétron i . Desta forma temos que

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

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

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

O problema eletrônico pode ser resolvido assumindo que os elétrons não interagem, ou que a interação possa ser avaliada de maneira média, uma vez 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).

Note que o produto de Hartree não satisfaz o princípio da anti-simetria. Para obter funções anti-simétricas considere o problema de dois elétrons ocupando os orbitais χ_i e χ_j . A função de onda que representa o elétron um no orbital χ_i e o elétron dois no orbital χ_j é dada por

$$\Psi_{12}(x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2). \quad (3.24)$$

Analogamente, a função de onda que representa o elétron dois no orbital χ_i e o elétron um no orbital χ_j é dada por

$$\Psi_{21}(x_1, x_2) = \chi_i(x_2)\chi_j(x_1). \quad (3.25)$$

Essas funções são claramente distintas. Porém, podemos construir funções de onda anti-simétricas com a combinação linear desses dois produtos de Hartree. Considere

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_i(x_2)\chi_j(x_1)], \quad (3.26)$$

note que essa nova função de onda é normalizada e anti-simétrica, de sorte que

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1). \quad (3.27)$$

Observe que quando $i = j$ em (3.26) a função de onda se anula, ou seja, mais de um elétron não pode ocupar o mesmo orbital, cumprindo assim o princípio da exclusão de Pauli.

A função de onda anti-simétrica da equação (3.26) pode ser escrita na forma de um determinante conhecido como determinante de Slater,

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix}. \quad (3.28)$$

De forma generalizada para o caso de N-elétrons

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix}, \quad (3.29)$$

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

3.4 Segunda Quantização

A segunda quantização é um formalismo que associa a propriedade de anti-simetria da função de onda a determinados operadores. Dessa forma, a utilização explícita

de determinantes não se faz necessária. Este formalismo é aplicado em sistemas fermiônicos e constitui um meio mais conveniente de tratar sistemas de muitos corpos.

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

$$a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (3.30)$$

Portanto, a_i^\dagger cria um elétron no orbital χ_i . Note que a ordem de aplicação de dois operadores é importante, já que

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_i^\dagger |\chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (3.31)$$

e por outro lado,

$$a_j^\dagger a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_j^\dagger |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_j \chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = -|\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (3.32)$$

onde a última igualdade se justifica pelo princípio de anti-simetria próprio do determinante de Slater. Considere agora a adição das equações (3.31) e (3.32),

$$(a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger) |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0. \quad (3.33)$$

Como por construção o determinante de Slater é arbitrário, temos que

$$\{a_j^\dagger, a_i^\dagger\} = a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger = 0 \quad (3.34)$$

isto é, o anti-comutador de quaisquer dois operadores *criação* é sempre nulo. Pela propriedade, (3.34) temos que

$$a_j^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_j^\dagger. \quad (3.35)$$

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

$$a_i^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_i^\dagger = 0 \quad (3.36)$$

e portanto não é possível criar dois elétrons em um mesmo orbital. Este fato resgata naturalmente o princípio de exclusão de Pauli de forma que

$$a_1^\dagger a_1^\dagger |\chi_2 \chi_3\rangle = a_1^\dagger |\chi_1 \chi_2 \chi_3\rangle = |\chi_1 \chi_1 \chi_2 \chi_3\rangle = 0 \quad (3.37)$$

e de maneira geral

$$a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0 \quad \text{se } i \in \{k, \dots, l\} \quad (3.38)$$

estabelecendo que um elétron não pode ser criado em um orbital χ_i se o mesmo já estiver ocupado.

Considerando um estado $|K\rangle$ qualquer de forma que

$$|K\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle, \quad (3.39)$$

claramente

$$|K\rangle = a_i^\dagger |\chi_j\rangle. \quad (3.40)$$

Pelo adjunto, temos

$$(|K\rangle)^\dagger = (a_i^\dagger |\chi_j\rangle)^\dagger = \langle \chi_j | (a_i^\dagger)^\dagger \equiv \langle \chi_j | a_i = \langle K | \quad (3.41)$$

multiplicando por $|K\rangle$ obtemos que

$$\langle K | K \rangle = \langle \chi_j | a_i | \chi_i \chi_j \rangle = 1, \quad (3.42)$$

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

$$a_i|\chi_i\chi_j\rangle = |\chi_j\rangle. \quad (3.43)$$

Assim, define-se como operador *aniquilação* a_i o adjunto do operador criação (i.é.: $(a_i^\dagger)^\dagger$).

Analogamente, temos a atuação do operador a_i dada por

$$a_i|\chi_i\chi_k\dots\chi_l\rangle = |\chi_k\dots\chi_l\rangle \quad (3.44)$$

Portanto o operador *aniquilação* destrói um elétron no orbital χ_i . É importante ressaltar que a aplicação de a_i só é possível se existir, no estado, um elétron no orbital χ_i e este deve situar-se imediatamente à esquerda do determinante de Slater. Caso contrário, devemos trocar as colunas do determinante até que o orbital esteja na posição desejada, como ilustrado pela equação (3.45)

$$a_i|\chi_k\chi_l\chi_i\rangle = -a_i|\chi_i\chi_l\chi_k\rangle = -|\chi_l\chi_k\rangle = |\chi_k\chi_l\rangle \quad (3.45)$$

Para obter a relação de anti-comutação, basta considerar o adjunto da equação (3.34), de forma que

$$a_j a_i + a_i a_j = 0 = \{a_j, a_i\}. \quad (3.46)$$

Assim,

$$a_j a_i = -a_i a_j \quad (3.47)$$

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

$$a_i a_i = -a_i a_i = 0. \quad (3.48)$$

Logo não se pode aniquilar o elétron duas vezes. Conseqüentemente não é possível aniquilar um elétron de um orbital se o mesmo não existir no determinante de Slater, ou seja,

$$a_i|\chi_k\dots\chi_l\rangle = 0 \quad \text{se } i \notin \{k, \dots, l\}. \quad (3.49)$$

A maneira que esses dois operadores a_i e a_i^\dagger se relacionam é de vital importância dentro do contexto da mecânica quântica. Considere 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

$$\begin{aligned} (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i)|\chi_k\dots\chi_l\rangle &= a_i a_i^\dagger |\chi_k\dots\chi_l\rangle \\ &= a_i |\chi_i \chi_k\dots\chi_l\rangle \\ &= |\chi_k\dots\chi_l\rangle. \end{aligned} \quad (3.50)$$

Note que se o χ_i já estiver ocupado, temos

$$\begin{aligned} (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i)|\chi_k\dots\chi_i\dots\chi_l\rangle &= a_i^\dagger a_i |\chi_k\dots\chi_i\dots\chi_l\rangle \\ &= -a_i^\dagger a_i |\chi_i\dots\chi_k\dots\chi_l\rangle \\ &= -a_i^\dagger |\dots\chi_k\dots\chi_l\rangle \\ &= -|\chi_i\dots\chi_k\dots\chi_l\rangle \\ &= |\chi_k\dots\chi_i\dots\chi_l\rangle. \end{aligned} \quad (3.51)$$

Desta forma, vemos que em ambos casos resgatamos os mesmos determinantes. Logo

$$a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i = 1 = \{a_i, a_i^\dagger\}. \quad (3.52)$$

Considere agora o caso $(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_l\rangle$ quando $i \neq j$. Nessa situação é preciso analisar apenas o determinante em que o orbital χ_i estiver ocupado e χ_j não, tendo em vista que as equações (3.38) e (3.49) anulam de imediato o contrário. No caso em que $i \in \{k \dots l\}$ e $j \notin \{k \dots l\}$ obtemos ,

$$\begin{aligned}
 (a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle &= -(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= -a_i |\chi_j \chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - a_j^\dagger |\dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= a_i |\chi_i \chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
 &= 0,
 \end{aligned} \tag{3.53}$$

então

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = 0 = \{a_i, a_j^\dagger\} \quad i \neq j. \tag{3.54}$$

Esta equação juntamente com a equação (3.52) nos dá a relação de anti-comutação

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij} = \{a_i, a_j^\dagger\}. \tag{3.55}$$

Com isso temos que todas as propriedades expressas dos determinantes de Slater estão contidas nas relações dos operadores aniquilação e criação. Utilizaremos o estado de vácuo $| \rangle$, que representa um sistema sem elétrons, para introduzir um certo determinante de Slater no formalismo da segunda quantização.

O estado de vácuo é normalizado, isto é,

$$\langle | \rangle = 1 \tag{3.56}$$

e possui as seguintes propriedades,

$$a_i | \rangle = 0 = \langle | a_i^\dagger, \quad (3.57)$$

ou seja, representa que como o estado não possui elétrons não é possível retirá-los. Note que a construção de qualquer estado pode ser feita aplicando o operador criação sucessivamente, tal que,

$$|\chi_i\rangle = a_i^\dagger | \rangle \quad (3.58)$$

de maneira geral

$$a_i^\dagger a_k^\dagger \dots a_l^\dagger | \rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (3.59)$$

Assim qualquer determinante de Slater pode ser representado em segunda quantização. Dessa maneira conclui-se uma representação da função de onda de muitos elétrons. Note que os requisitos do princípio de anti-simetria são satisfeitos. Observe também que nenhum conhecimento das propriedades de determinantes é necessária para manipulação desse formalismo.

De maneira geral, existem dois tipos de operadores que descrevem o problema de muitas partículas. O primeiro tipo é a soma de operadores de uma-partícula, ou seja,

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (3.60)$$

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,

$$\hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N v(i, j) = \sum_{i<j} v(i, j) \quad (3.61)$$

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

$$v(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (3.62)$$

Para o desenvolvimento da teoria de sistemas de muitos elétrons sem a utilização dos determinantes de Slater. Para tal é necessário expressar os operadores de muitas-partículas \hat{O}_1 e \hat{O}_2 em termos dos operadores aniquilação e criação. Esses representam a hamiltoniana completa de um problema de muitos elétrons. A expressão da hamiltoniana em segunda quantização é dada por,

$$\begin{aligned} \hat{O}_1 &= \sum_{ij} \langle i|h|j \rangle a_i^\dagger a_j \\ \hat{O}_2 &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|v|kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k, \end{aligned} \quad (3.63)$$

onde \hat{O}_2 estaria descrevendo a repulsão total coulombiana entre elétrons. As somas são sobre todos os orbitais $\{\chi_i\}$. Note 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.

3.5 Modelo de Hubbard

Seja um metal monovalente de forma que cada átomo possua um elétron de valência (elétron s) onde a banda de condução é semi-preenchida. Esta contém estados vazios e ocupados adjacentes na banda s e não considera-se a superposição entre bandas. Os elétrons de valência são deslocalizados e portanto movem-se livremente no cristal. Assim, o modelo de elétrons livre é suficiente para a descrição do processo de transporte de carga.

Agora considere que a constante de rede seja aumentada de tal forma que a estrutura da rede não se altere. O arranjo relativo dos átomos do sistema se mantém. A largura da banda s se reduzirá onde, num processo limite, não haverá interação entre os átomos. A banda assumirá a forma de um nível s de um elétron. Em um caso limite, os átomos do sistema serão neutros e mesmo tendo uma banda semi-preenchida a condução metálica não será mais possível. Isto elucidada o fato de que o modelo de bandas falha quando existe uma transição de estados deslocalizados para estados localizados.

O modelo de Hubbard leva em consideração a correlação entre elétrons quando tem-se uma localização eletrônica nos átomos. Descreve no sistema os efeitos de correlação no modelo de bandas. Isso conduz a uma descrição localizada do sistema. Nesse modelo os níveis eletrônicos são considerados como um orbital localizado. Usualmente, os níveis são descritos como contínuos e ligados. Os estados podem assumir quatro configurações distintas para cada íon. O orbital pode estar desocupado, completamente ocupado, con-

tendo dois elétrons que podem assumir a configuração de spin *up* e *down* ou ainda o orbital pode estar semi-preenchido.

O hamiltoniano completo desse sistema pode ser expressado em segunda quantização, como

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \sum_{\sigma,i,j} t_{i,j} C_{i,\sigma}^\dagger C_{j,\sigma} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\sigma,\sigma'} \sum_{i,j,k,l} \langle ij|V|kl\rangle C_{i,\sigma}^\dagger C_{j,\sigma'}^\dagger C_{k,\sigma} C_{l,\sigma}, \end{aligned} \quad (3.64)$$

em que $C_{k,\sigma}^\dagger$ e $C_{k,\sigma}$ são os operadores de criação e destruição, respectivamente. O índice σ representa o spin e k o vetor de onda. No primeiro termo do hamiltoniano $t_{i,j}$ representa um elemento de matriz relacionado com o termo de interação do tipo um-elétron. No segundo termo

$$V = \frac{1}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (3.65)$$

é a interação coulombiana entre elétrons, onde $|\vec{r} - \vec{r}'|$ é a distância entre dois elétrons.

Esse hamiltoniano descreve as interações entre elétrons situados em sítios distintos da rede. No limite de grandes separações as interações entre elétrons no mesmo sítio se tornam mais significativas. Hubbard ao modelar esses efeitos de correlação considerou primeiramente $i = j = k = l$ no termo dois-elétrons do hamiltoniano. Aproximando $\langle ii|V|ii\rangle$ por uma constante U , obtemos

$$\hat{H}' = \sum_{\sigma,i,j} t_{i,j} C_{i,\sigma}^\dagger C_{i,\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma,\sigma'} C_{i,\sigma}^\dagger C_{i,\sigma'}^\dagger C_{i,\sigma'} C_{i,\sigma} \quad (3.66)$$

que é conhecido como o primeiro hamiltoniano de Hubbard. Uma vez que se está descrevendo um sistema com constante de rede grande, considere apenas as interações dos vizi-

nhos mais próximos. Neste caso teremos apenas $t_{i,i} = t_0$, $t_{i,i+1} = t_1$ e U como parâmetros básicos do sistema. Outra consideração proposta por Hubbard é que se a constante de rede for infinita $t_{i,i+1} = 0$ desde que U seja grande. Podemos assim escrever um novo hamiltoniano, tal que

$$\hat{H}_{Hubbard} = \sum_{\sigma,i} t_0 C_{i,\sigma}^\dagger C_{i,\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i,\sigma,\sigma'} C_{i,\sigma}^\dagger C_{i,\sigma'}^\dagger C_{i,\sigma'} C_{i,\sigma}. \quad (3.67)$$

Temos para cada átomo os seguintes estados: $\psi_1 = | \rangle$ é o estado de vácuo, $\psi_2 = C_i^\dagger | \rangle = |1\rangle$ é o estado com uma partícula com spin *up* ou *down* e $\psi_3 = C_i^\dagger C_i^\dagger | \rangle = |2\rangle$ é o estado com duas partículas com spins opostos. Teremos para a energia

$$\begin{aligned} E &= \langle \psi | \hat{H}_{Hubbard} | \psi \rangle \\ &= \langle \psi | \sum_{\sigma,i} [t_0 C_{i,\sigma}^\dagger C_{i,\sigma} + \frac{U}{2} C_{i,\sigma}^\dagger C_{i,\sigma'}^\dagger C_{i,\sigma'} C_{i,\sigma}] | \psi \rangle \\ &= N_1 t_0 + N_2 (2t_0 + U), \end{aligned} \quad (3.68)$$

onde N_1 é o número de sítios na rede ocupados por um elétron e N_2 o número de sítios ocupados por dois elétrons. Note que t_0 representa a energia necessária para ligar um elétron a um átomo isolado. O termo $t_0 + U$ é a energia para ligar um segundo elétron. Portanto U é a energia de interação de Coulomb de dois elétrons no mesmo átomo.

3.6 O Modelo SSH

Su, Schieffer e Heeger, em 1979 [29], propuseram, em seu modelo Tight-Binding modificado, que a condutividade do poliacetileno, um sistema basicamente unidimensi-

onal com alternância das ligações simples e duplas, Figura (3.3), está relacionada com defeitos topológicos na sua estrutura e que a existência destes defeitos era facilitada quando o material era exposto a substâncias dopantes [50]. Os defeitos estruturais carregados no poliacetileno se locomoviam na cadeia quando um campo elétrico fosse aplicado. Existem dois isômeros do poliacetileno, o *cis* e o *trans*, Figura (3.4). No isômero *cis* um eventual defeito causaria a separação da cadeia em duas partes, com estruturas e energias ligeiramente distintas. Nesse caso o defeito seria localizado, sem mobilidade dentro da cadeia. Já no isômero *trans*, o defeito separa duas regiões com a mesma energia. Neste isômero a própria energia térmica, à temperatura ambiente, seria suficiente para deslocar o defeito pela rede.

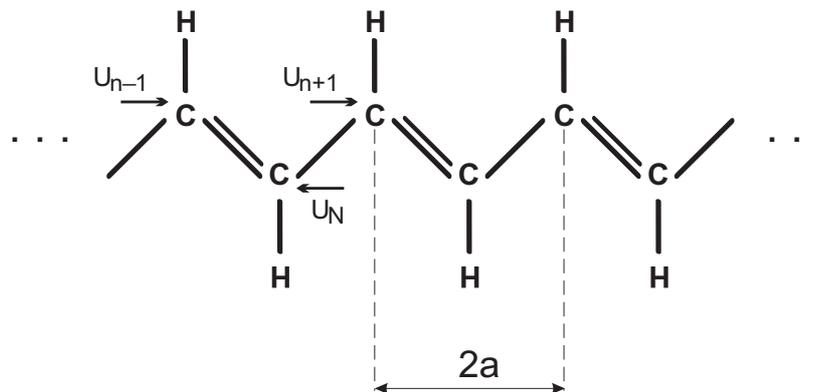


Figura 3.3: Estrutura do poliacetileno dimerizado.

No poliacetileno os elétrons σ são responsáveis pelas ligações covalentes fortes entre os núcleos - carbono-carbono e carbono- hidrogênio - que são da ordem de $3eV$. Este tipo de ligação é responsável pela estrutura do poliacetileno. Os elétrons π também são envolvidos em ligações químicas, porém, tendem a formar ligações menos localizadas; as ligações π , da ordem de $1eV$, são formadas pelo *overlap* de dois orbitais atômicos

adjacentes $2P_z$, perpendiculares ao plano da molécula de poliacetileno, e são ligações fracas. Essas são as responsáveis pela alternância das ligações simples e duplas, ou seja, a formação de dímeros, e, portanto, pela dimerização da cadeia.

As coordenadas u_n são os deslocamentos do eixo x dos grupos CH da posição não dimerizada da rede, como podemos observar na Figura (3.3). Logo para o estado fundamental, que é dimerizado, se $u_n > 0$, temos $u_{n+1} < 0$. Note que devido a aproximação de interação apenas entre primeiros vizinhos e unidimensionalidade da cadeia, esta coordenada é a única necessária para descrição do sistema. A Figura (3.3) ilustra o *trans*-poliacetileno e a coordenada relativa em uma de suas fases, sendo que para uma cadeia dimerizada $|u_{n+1} - u_n| \cong 0.08\text{Å}$. O parâmetro a é aproximadamente $1,40 \times \frac{\sqrt{3}}{2} \approx 1,22\text{Å}$.

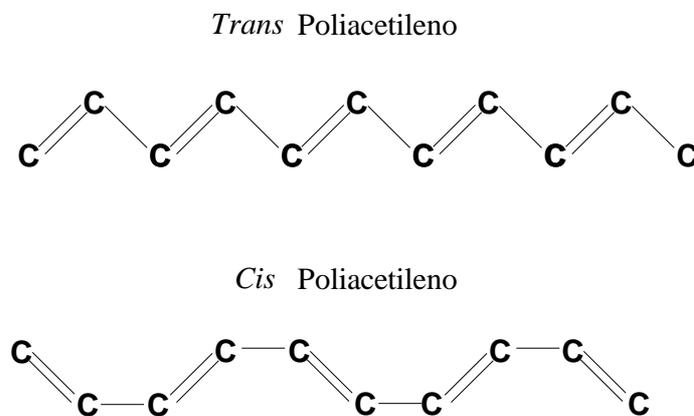


Figura 3.4: Isômeros do poliacetileno

O modelo proposto por Su, Schrieffer e Heeger é uma extensão do Tight-Binding.

A interação entre as cadeias é desprezada, portanto o poliacetileno é considerado como um sistema unidimensional. A aproximação de Born-Oppenheimer (aproximação adiabática) é assumida com respeito ao movimento dos íons. O acoplamento entre os elétrons σ e π é desprezado. Um grupo CH , que possui 6 graus de liberdade é descrito apenas pela sua translação na direção da cadeia. As outras 5 componentes são desprezadas, pois em uma aproximação de primeira ordem não estão ligadas com a dimerização da cadeia. O acoplamento entre os elétrons π é considerado na aproximação de campo médio, não explicitando efeitos de correlação. Na base de orbitais atômicos, para os elétrons π , todos os elementos de matriz são desconhecidos, exceto os primeiros vizinhos.

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

$$E_\sigma = E_\sigma(0) + \sum_n \frac{\partial E_\sigma}{\partial(u_{n+1} - u_n)}(u_{n+1} - u_n) + \sum_n \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 E_\sigma}{\partial(u_{n+1} - u_n)^2} (u_{n+1} - u_n)^2 + \dots \quad (3.69)$$

O primeiro termo da expansão é constante, portanto podemos tomá-lo como zero. O segundo termo se anula pois a expansão é feita em torno de um ponto com derivada primeira nula. Devido a simetria das coordenadas u_n , podemos tomar os coeficientes dos termos de segunda ordem da expansão iguais a K , aproximando este potencial pelo potencial de um oscilador harmônico:

$$E_\sigma = \frac{1}{2} \sum_n K(u_{n+1} - u_n)^2. \quad (3.70)$$

Os elétrons π tratados na aproximação *tight-binding* possuem a integral de troca

dada pela equação

$$t_{n+1,n} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n), \quad (3.71)$$

t_0 é a integral de troca para a rede não dimerizada, e α o acoplamento elétron-fônon. Como o comprimento das ligações variam muito pouco, esta expansão de primeira ordem para a integral de troca é uma boa aproximação, ver Figura (3.5)

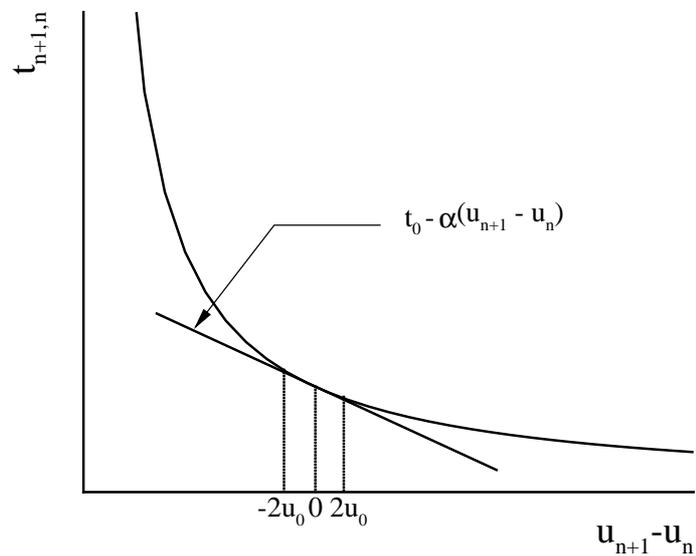


Figura 3.5: Integral de ressonância e a aproximação desta em primeira ordem em torno do ponto de dimerização nulo.

A energia cinética associada aos grupos CH , sendo M a massa do grupo CH , é dada por

$$E_{cinetica} = \sum_n \frac{M}{2} \dot{u}_n^2. \quad (3.72)$$

Feitas tais considerações temos o hamiltoniano SSH em segunda quantização

[29],

$$H = - \sum_{n,s} (t_{n,n+1} C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + t_{n,n+1}^\dagger C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s}) \quad (3.73)$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_n k(u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2,$$

onde $C_{n,s}^\dagger$ ($C_{n,s}$) criam (destroem) elétrons π com spin $s = \pm \frac{1}{2}$ no n -ésimo grupo CH . C_n são operadores que obedecem à relação de anti-comutação de Fermi.

3.6.1 Rede Dimerizada

Para investigar a rede perfeitamente dimerizada, primeiramente é preciso estabelecer as condições de contorno. Uma cadeia polimérica tem um tamanho finito. No modelo SSH, uma cadeia real (com cerca de 3000 sítios) pode ser aproximada por uma cadeia com um número finito de N de sítios com condições de contorno periódicas.

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

$$u_n = (-1)^n u, \quad (3.74)$$

u constante, o que torna a cadeia sempre totalmente dimerizada. Com isso, temos para o termo de hopping tal que

$$t_{n,n+1} = t_0 + 2\alpha u (-1)^n, \quad (3.75)$$

com

$$(u_{n+1} - u_n)^2 = 4u^2, \quad (3.76)$$

Para o estado fundamental, a energia cinética é desprezada levando o Hamiltoniano a

$$H^d(u) = - \sum_{n,s} [t_0 + (-1)^n 2\alpha u] (C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s}) + 2NKu^2. \quad (3.77)$$

Utilizando condições de contorno periódicas para uma cadeia com N grupos CH , o comprimento da cadeia é dada por: $L = Na$. O potencial é periódico e com período $2a$ devido à alternância entre ligações simples e duplas. Utilizando um esquema de zonas de Brillouin reduzido, com $-\frac{\pi}{2a} \leq k < \frac{\pi}{2a}$ a seguinte transformação é utilizada:

$$\begin{aligned} C_{k,s}^v &= \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_n e^{ikan} C_{n,s} \\ C_{k,s}^c &= \frac{-i}{\sqrt{N}} \sum_n (-1)^n e^{ikan} C_{n,s} \end{aligned} \quad (3.78)$$

Para esta zona reduzida, temos a seguinte propriedade da expansão de Fourier:

$$\sum_k (e^{ikan} + (-1)^n e^{ikan}) = 0. \quad (3.79)$$

Esta propriedade é utilizada na inversão da transformação linear (3.78),

$$C_{n,s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k [e^{-ikan} (C_{ks}^v + i(-1)^n C_{ks}^c)]. \quad (3.80)$$

Substituindo a transformação acima na Hamiltoniana, obtém-se:

$$\begin{aligned}
H^d(u) = & - \sum_{ns} \sum_{k,k'} \frac{1}{N} \left\{ t_0 \left[e^{ika} e^{i(k-k')an} (C_{ks}^v C_{k's}^v - C_{ks}^c C_{k's}^c) \right. \right. \\
& + e^{-ika} e^{-i(k-k')an} (C_{k's}^{v\dagger} C_{ks}^v - C_{k's}^{c\dagger} C_{ks}^c) \left. \right] \\
& + 2\alpha u i \left[e^{ika} e^{i(k-k')an} (C_{ks}^{v\dagger} C_{k's}^c + C_{ks}^{c\dagger} C_{k's}^v) \right. \\
& + e^{-ika} e^{-i(k-k')an} (C_{k's}^{v\dagger} C_{ks}^c + C_{k's}^{c\dagger} C_{ks}^v) \left. \right] \\
& + i t_0 \left[(-1)^n e^{ika} e^{i(k-k')an} (C_{ks}^{v\dagger} C_{k's}^c + C_{ks}^{c\dagger} C_{k's}^v) \right. \\
& + (-1)^n e^{-ika} e^{-i(k-k')an} (C_{k's}^{v\dagger} C_{ks}^c + C_{k's}^{c\dagger} C_{ks}^v) \left. \right] \\
& + 2\alpha u \left[(-1)^n e^{ika} e^{i(k-k')an} (C_{ks}^{v\dagger} C_{k's}^v - C_{ks}^{c\dagger} C_{k's}^c) \right. \\
& \left. \left. + (-1)^n e^{-ika} e^{-i(k-k')an} (C_{k's}^{v\dagger} C_{ks}^v - C_{k's}^{c\dagger} C_{ks}^c) \right] \right\}. \quad (3.81)
\end{aligned}$$

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

$$\sum_n e^{i(k-k')an} = \delta_{k,k'} \quad (3.82)$$

e

$$\sum_n (-1)^n e^{i(k-k')an} = \sum_n e^{i(k-k'+\pi)an}, \quad (3.83)$$

a Hamiltoniana se transforma em:

$$H^d(u) = \sum_{k,s} [2t_0 \cos(ka) (C_{ks}^{c\dagger} C_{ks}^c - C_{ks}^{v\dagger} C_{ks}^v) + 4\alpha u \sin(ka) (C_{ks}^{c\dagger} C_{ks}^v + C_{ks}^{v\dagger} C_{ks}^c)] + 2NKu^2. \quad (3.84)$$

Para completar a diagonalização da Hamiltoniana da cadeia dimerizada, ainda é necessário definir novos operadores a_{ks}^c e a_{ks}^v que possuem a forma:

$$\begin{pmatrix} a_{ks}^v \\ a_{ks}^c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_k & -\beta_k \\ \beta_k^* & \alpha_k^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} C_{ks}^v \\ C_{ks}^c \end{pmatrix} \quad (3.85)$$

onde,

$$|\alpha_k|^2 + |\beta_k|^2 = 0, \quad (3.86)$$

e calcular os parâmetros α_k e β_k que diagonalizam a Hamiltoniana. Os parâmetros são obtidos com:

$$\begin{aligned} \alpha_k &= \left[\frac{1}{2} \left(1 + \frac{\epsilon_k}{E_k} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \\ \beta_k &= \left[\frac{1}{2} \left(1 - \frac{\epsilon_k}{E_k} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \text{ sinal}(k) \end{aligned} \quad (3.87)$$

onde:

$$\epsilon_k = 2t_0 \cos(ka) \quad (3.88)$$

$$\Delta_k = 4\alpha u \sin(ka) \quad (3.89)$$

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2} \quad (3.90)$$

A Hamiltoniana se torna diagonal sendo representada em termos dos operadores a_{ks}^v e a_{ks}^c

$$H^d(u) = \sum_{ks} E_k (a_{ks}^{c\dagger} a_{ks}^c - a_{ks}^{v\dagger} a_{ks}^v) + 2NKu^2. \quad (3.91)$$

A energia para o estado fundamental é calculada pelo somatório:

$$\begin{aligned} E_0(u) &= \sum'_{ks} E_k + 2NKu^2 \\ &= \sum'_{ks} \sqrt{(2t_0 \cos(ka))^2 + (4\alpha u \sin(ka))^2} + 2NKu^2, \end{aligned} \quad (3.92)$$

onde o apóstrofe na somatória significa soma sobre os níveis ocupados. Transformando

esta soma em uma integral, obtemos:

$$\begin{aligned} E_0(u) &= -\frac{2L}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2a}} \sqrt{(2t_0 \cos(ka))^2 + (4\alpha u \sin(ka))^2} dk + 2NKu^2 \\ &= -\frac{4Nt_0}{\pi} E(1-z^2) + \frac{NKt_0^2 z^2}{2\alpha^2} \end{aligned} \quad (3.93)$$

onde $E(1-z^2)$ é uma integral elíptica de segunda espécie, $z = \frac{2\alpha u}{t_0}$ e $L = Na$ é o comprimento da cadeia. Expandindo a integral elíptica para z pequeno:

$$E_0(z) = -\frac{4Nt_0}{\pi} \left[1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\ln(4)}{|z|} - \frac{1}{2} \right) z^2 + \dots \right] + \frac{NKt_0^2 z^2}{2\alpha^2}. \quad (3.94)$$

A energia possui um máximo local em $u = 0$ e a energia dos elétrons π é sempre menor do que a energia dos elétrons σ . $u = 0$ representa uma cadeia não dimerizada. O gráfico da Figura (3.6) mostra a energia por sítio. Note que existem dois mínimos associados a dupla degenerescência.

Truncando a expansão da integral elíptica, para z pequeno, é possível encontrar um valor u_0 que minimiza a energia:

$$u_0 = \frac{2t_0}{\alpha} e^{-(1 + \frac{\pi K t_0}{4\alpha^2})}. \quad (3.95)$$

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

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

Onde o parâmetro do gap Δ é definido como:

$$\Delta = \Delta_{\frac{\pi}{2a}} = 2\alpha u. \quad (3.96)$$

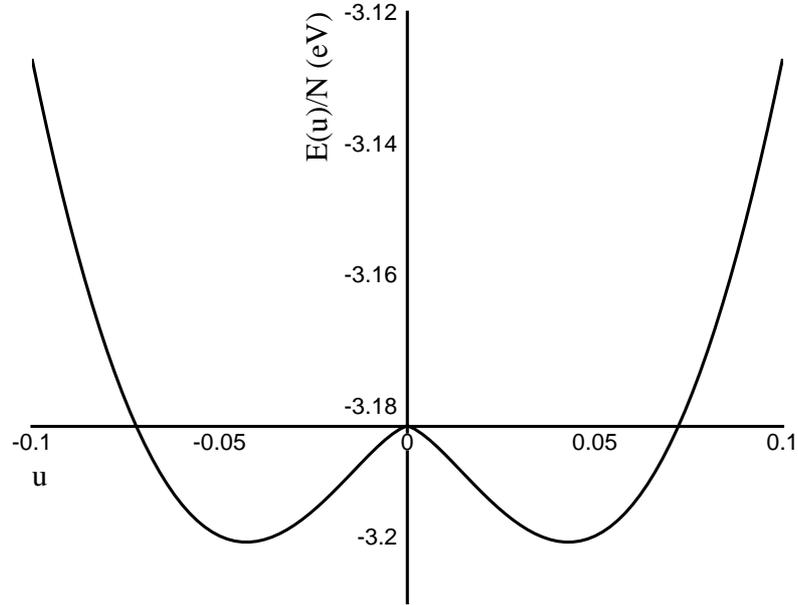


Figura 3.6: Energia por grupo CH plotado em função da coordenada u .

Para a cadeia com a energia minimizada por u_0 é possível calcular a região proibida de energia. $-\Delta_0 \leq E \leq \Delta_0$. A largura do gap é dada por $2\Delta_0$, onde $\Delta_0 = \Delta_{\frac{\pi}{2a}}(u_0) = 8\alpha u_0$. Por outro lado, tomando o valor $K = 21eV$, a largura da banda dos elétrons π é dada por $W_\pi = 4t_0 = 10eV$. Com esta escolha de parâmetros, $\alpha = 4, 1eV/\text{\AA}$. A diferença entre os comprimentos das ligações simples e duplas, é dado por $y_0 = \pm 0,073\text{\AA}$. Concluímos que o estado fundamental do poliacetileno dimerizado possui dupla degenerescência, e associado a esta degenerescência existe uma excitação elementar correspondente à uma parede de domínio. Estas paredes é que chamamos de sólitons.

Estas expressões resumem a teoria SSH, descrita por Su, Schriffer e Heeger. No

trabalho original eles calcularam a solução estática para a cadeia dimerizada, bem como fizeram os cálculos para a cadeia com um sóliton presente. Este modelo é o mais simples que conseguiu descrever a alta condutividade do poliacetileno e por isto se tornou o principal modelo de estudo de polímeros condutores. No entanto, o estudo analítico torna-se muito complexo o que faz com que continuemos o estudo com soluções numéricas para problemas mais avançados, tais como: a dinâmica dos sólitons e pólarons, sistemas com maior número de sólitons ou outros defeitos estruturais presentes, ou ainda, no estudo de cadeias acopladas como será feito neste trabalho.

3.7 Defeitos estruturais em polímeros conjugados

O modelo SSH propõe que as propriedades metálicas dos polímeros conjugados são devidas à existência de defeitos topológicos, como sólitons, pólarons e bipólarons, que são criados por dopagem ou foto-excitação.

Estes defeitos mudam o padrão de dimerização da cadeia de formas específicas, e concentram carga ou spin ao longo de alguns sítios da rede. Quando um campo elétrico é aplicado, se o defeito for carregado eletricamente, ele se movimenta ao longo da cadeia. Então estes defeitos funcionam como portadores de cargas nos polímeros conjugados, explicitando o caráter condutor.

O padrão de ligações é analisado com o parâmetro de ordem \bar{y} definido como:

$$\bar{y}_i = \frac{(-1)^i}{4} (-y_{i-1} + 2y_i - y_{i+1}) \quad (3.97)$$

onde $y_i \equiv u_{i+1} - u_i$.

Define-se também uma densidade média de carga $\bar{\rho}$, relacionada com a densidade de carga $\rho_i = e \sum_k \psi_k^*(i) \psi_k(i)$;

$$\bar{\rho}_i = 1 - \frac{\rho_{i-1} + 2\rho_i + \rho_{i+1}}{4} \quad (3.98)$$

3.7.1 Sólitons

No caso de defeitos tipo sólítons ocorre uma inversão no padrão de dimerização da cadeia. As ligações simples vão diminuindo de tamanho enquanto as ligações duplas vão aumentando. O resultado é a inversão da fase de dimerização, Figura (3.7).

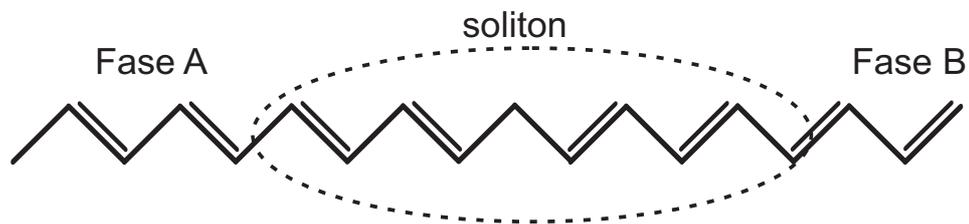


Figura 3.7: Defeito tipo sóliton. O defeito consiste em uma inversão do padrão de dimerização. De um lado do sóliton existe uma fase A, onde as ligações duplas começam em sítios pares e acabam em sítios ímpares, e do outro lado existe uma fase B, onde as ligações duplas começam em sítios ímpares e acabam em sítios pares.

Na Figura (3.8) pode-se observar um esquema das bandas de valência e condução para o poliacetileno com um sóliton. O defeito tipo sóliton está associado a um nível de energia no meio do gap. Este defeito ocupa cerca de 14 sítios da rede, Figura (3.7). Um sóliton pode ser neutro, carregado positivamente ou carregado negativamente. Um sóliton neutro, possui spin $\frac{1}{2}$, enquanto um sóliton carregado, possui carga $\pm e$ e spin 0.

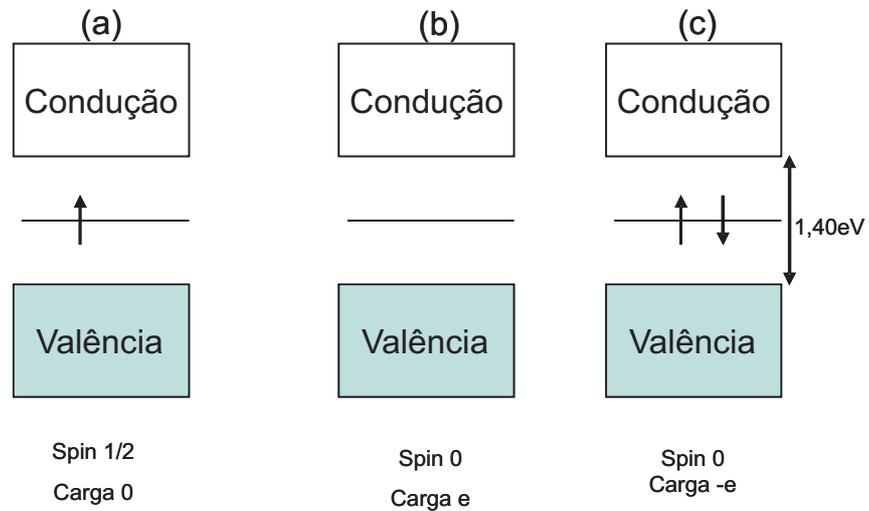


Figura 3.8: Estrutura de bandas do poliacetileno com um sólito. (a) representa um sólito neutro. (b) representa um sólito positivo e (c) um sólito negativo

3.7.2 Pólarons

Semelhante aos sólitons, pólarons são defeitos topológicos que podem transportar carga e spin. Um pólaron tem carga $\pm e$, e spin $\pm \frac{1}{2}$. No defeito tipo pólaron, as ligações simples vão diminuindo de comprimento e as ligações duplas vão aumentando, mas antes de ocorrer a inversão no padrão de dimerização as ligações simples voltam a aumentar de tamanho e as ligações duplas a diminuir o comprimento, não afetando a fase de ligações da cadeia antes e depois do pólaron, (Figuras (3.9) e (3.10)).

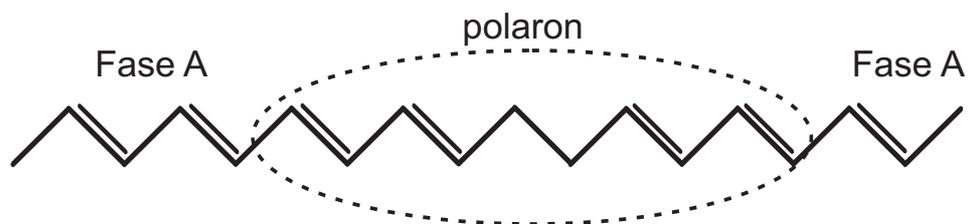


Figura 3.9: Defeito tipo pólaron. Não ocorre a inversão da fase de dimerização.

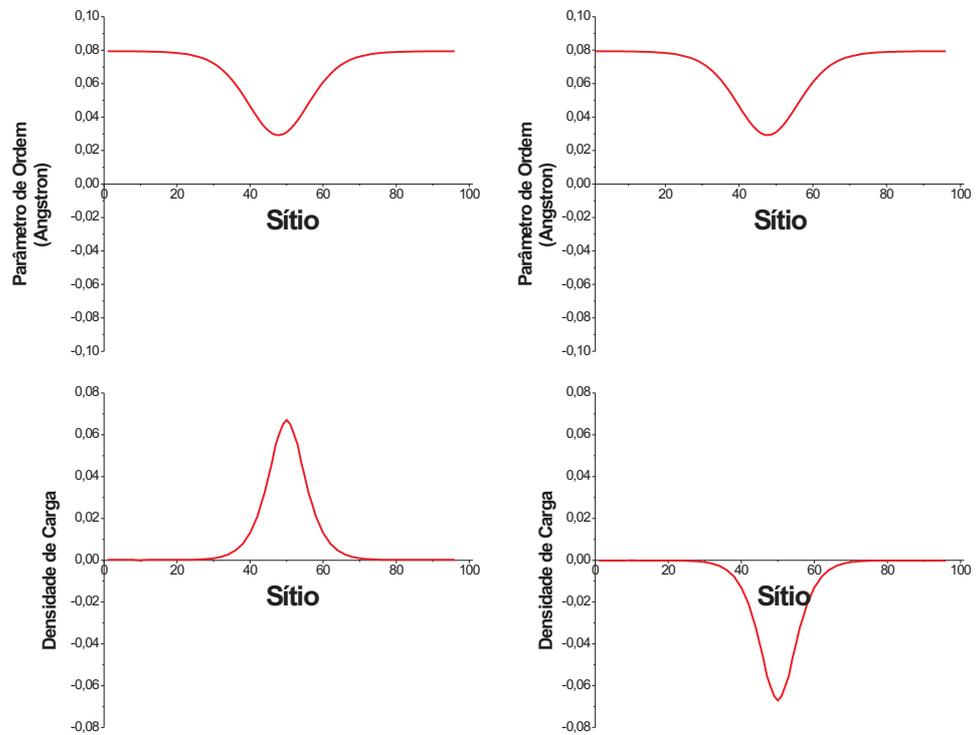


Figura 3.10: *Parâmetro de ordem e densidade média de cargas de um pólaron*

Existem dois níveis de energia no interior do gap associados ao defeito tipo pólaron. Estes dois níveis de energia surgem próximos às bandas: um nível próximo a banda de condução e outro próximo à banda de valência, Figura (3.11). A ocupação destes níveis determina a carga do pólaron, sendo que para uma cadeia com um pólaron, o nível de Fermi é ocupado por apenas um elétron. Um pólaron responde à campos magnéticos e elétricos simultaneamente, por sempre ser carregado e possuir uma densidade de spin diferente de zero associada ao defeito.

Quando adiciona-se 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

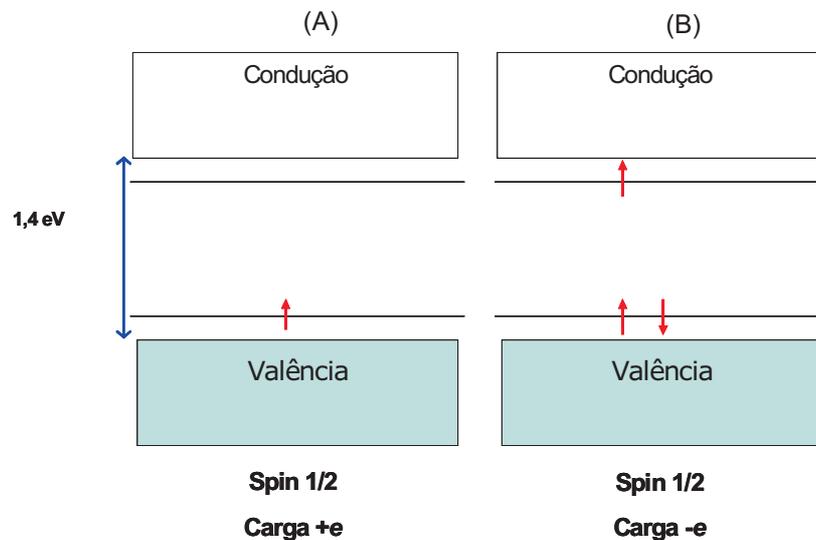


Figura 3.11: Esquema de bandas para o pólaron no poliacetileno. Podem ser observados dois níveis de energia no interior do gap associados ao pólaron. A ocupação destes dois níveis determina a carga e o spin. (a) pólaron positivo. (b) pólaron negativo.

\uparrow e spin \downarrow , tornam-se não degenerados, surgindo quatro níveis de energia associados ao defeito: p_{\uparrow}^1 , p_{\downarrow}^1 , p_{\uparrow}^2 e p_{\downarrow}^2 .

3.7.3 Bipólarons

Bipólarons são defeitos estruturais semelhantes à pólaron (3.12), pois a fase de dimerização da cadeia antes e depois do defeito é a mesma e existem dois níveis dentro do gap associados ao defeito. Porém as possíveis ocupações dos níveis de energia no interior do gap no caso do bipólaron são distintas do caso do pólaron. No caso do bipólaron o nível de Fermi sempre possui dois elétrons, sendo que o pólaron só possui um elétron de valência. Como consequência o bipólaron possui carga $\pm 2e$ e spin 0, Figura (3.13).

Defeitos tipo bipólaron também respondem à campo elétrico se movimentando na cadeia.

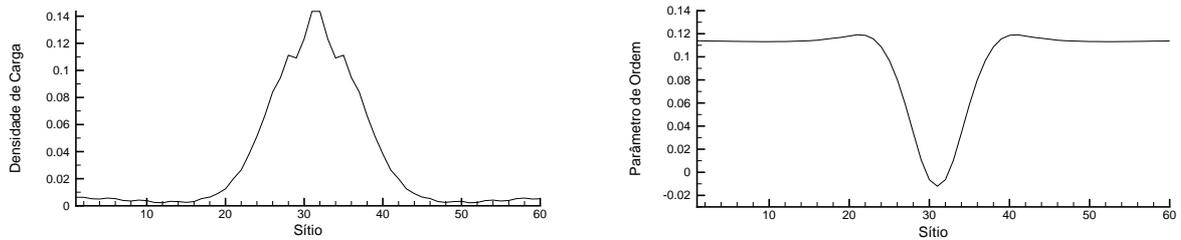


Figura 3.12: *parâmetro de ordem e densidade média de cargas de um bipólaron.*

Os níveis de energia associados ao bipólaron se localizam mais distantes das bandas se comparados com os níveis de energia no interior do gap associados aos pólarons. O parâmetro de ordem do bipólaron chega a inverter o padrão de ligações. Isto pode ser observado no parâmetro de ordem que chega a ficar negativo, mas apenas em uma parte do defeito, possuindo a mesma fase de dimerização nos extremos, Figura 3.12. Estas diferenças permitem diferenciar os dois defeitos estruturais.

Uma descrição básica destas excitações foi dada pelo modelo de Brazovskii-Kirova (BK) [28], na qual um termo de quebra de simetria é adicionado levantando a degenerescência do estado fundamental no modelo de Takayama-Lin-Liu-Maki [49].

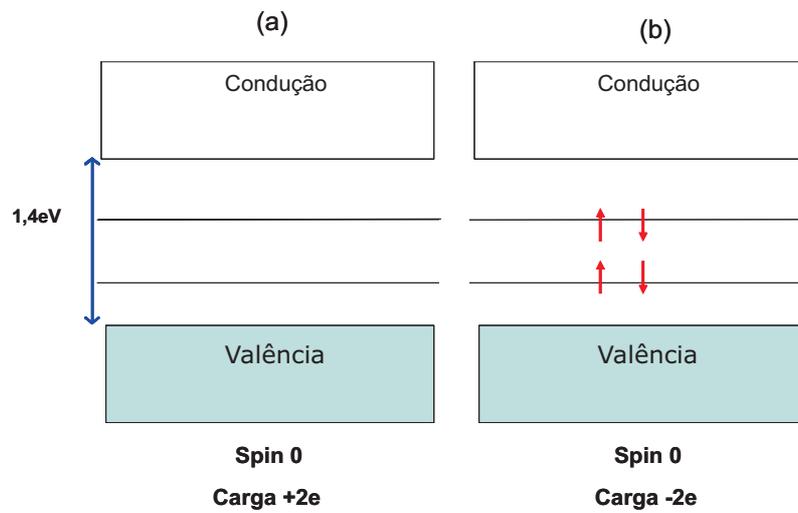


Figura 3.13: Esquema de bandas para o bipólaron. Os níveis de energia no interior do gap associados ao bipólaron se encontram mais distantes das bandas que os níveis de energia associados ao pólaron. (a) bipólaron positivo. (b) bipólaron negativo.

4

Metodologia

4.1 Hamiltoniana SSH estendida

O Hamiltoniano SSH é um modelo puramente unidimensional [29]. Experimentos de difração de Raio-X mostram [57], entretanto, um ordenamento tridimensional. Embora a distância entre cadeias ($\sim 4,5\text{\AA}$) seja maior comparada com o comprimento da ligação ($\sim 1,22\text{\AA}$), há efeitos tais como transferência de elétrons entre cadeias, interações Coulombianas, etc, que podem modificar as previsões teóricas. Portanto, nosso interesse é tratar da interação entre cadeias de polímeros conjugados, por isso, neste capítulo propomos um hamiltoniano tipo SSH modificado para levar em consideração a interação entre cadeias, quebra de simetria do tipo Brazovskii-Kirova (BK), interação Coulombiana e a ação de um campo elétrico externo.

Polímeros condutores possuem uma cadeia π conjugada. No modelo SSH os

elétrons σ são considerados parametricamente. A semelhança na estrutura das ligações π dos polímeros conjugados permite que uma única Hamiltoniana do tipo SSH possa descrever o comportamento destes polímeros com um ajuste de parâmetros específico para cada material. Na Figura (4.1) podem ser observados alguns exemplos de polímeros conjugados.

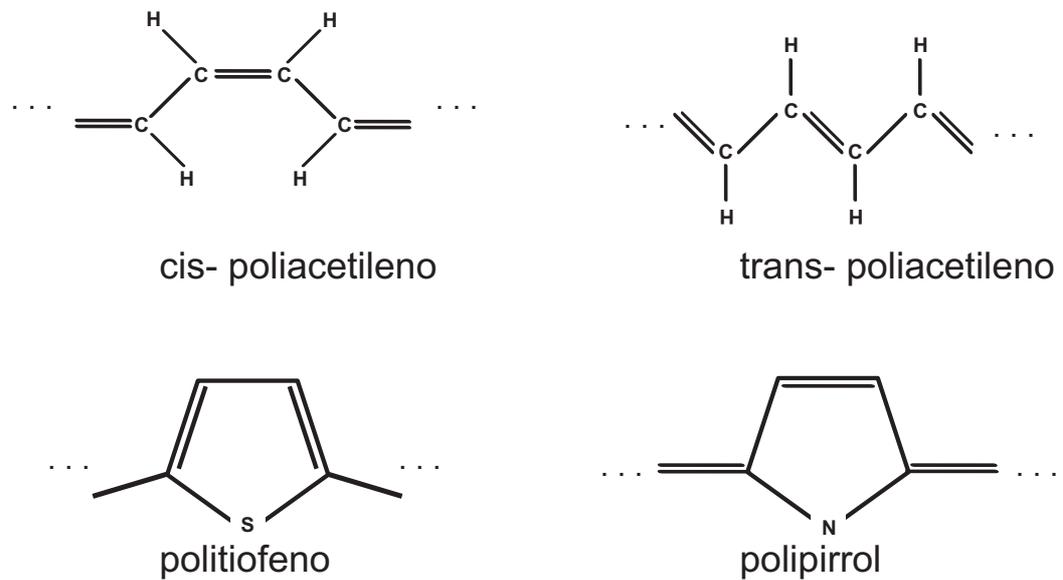


Figura 4.1: Exemplos de polímeros conjugados. Observa-se que o esqueleto das ligações π possui o mesmo padrão para todos os materiais da figura.

Os Termos de interação Coulombiana dentro do sítio e entre sítios vizinhos, e a ação de um campo elétrico externo são introduzidos no modelo SSH. A interação Coulombiana é introduzida através do modelo proposto por Hubbard (modelo de Hubbard). A ação de um campo externo é introduzida na integral de Hooping. No nosso estudo usamos a seguinte Hamiltoniana para descrever o sistema [16]:

$$H = H_1 + H_2 + H_{int}, \quad (4.1)$$

$$H_j = - \sum_{i,s} (t_{j,i,i+1} C_{j,i+1,s}^\dagger C_{j,i,s} + H.c) + U \sum_i \left(n_{j,i,\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(n_{j,i,\downarrow} - \frac{1}{2} \right) \quad (4.2)$$

$$+ V \sum_i (n_{j,i} - 1)(n_{j,i+1} - 1) + \sum_i \frac{K}{2} (u_{j,i+1} - u_{j,i})^2 + \sum_i \frac{M}{2} \dot{u}_{j,i}^2,$$

com

$$t_{j,i,i+1} = e^{-i\gamma A} [(1 + (-1)^n \delta_0) t_0 - \alpha (u_{j,i+1} - u_{j,i})], \quad j = 1, 2 \quad (4.3)$$

e

$$H_{int} = - \sum_{i=p,s}^q t_\perp (C_{1,i,s}^\dagger C_{2,i,s} + C_{2,i,s}^\dagger C_{1,i,s})$$

$$+ \sum_s V_p (C_{2m,s}^\dagger C_{2m,s} + C_{2m+1,s}^\dagger C_{2m+1,s}), \quad (4.4)$$

$$n_{j,i,s} \equiv C_{j,i,s}^\dagger C_{j,i,s} \text{ e } n_{j,i} = \sum_s n_{j,i,s} \quad (4.5)$$

Aqui H_1 e H_2 são hamiltonianos tipo-SSH, modificados para incluir o campo elétrico. $C_{j,i,s}^\dagger$ ($C_{j,i,s}$) é o operador de criação (destruição) de um elétron π com spin s da cadeia j no i -ésimo sítio, $n_{j,i,s} \equiv C_{j,i,s}^\dagger C_{j,i,s}$ é o operador número, e $n_{j,i} = \sum_s n_{j,i,s}$. $u_{j,i}$ é a coordenada deslocamento (posição) do i -ésimo grupo CH da cadeia j . $t_{j,i+1,i} = e^{-i\gamma A} [(1 + (-1)^n \delta_0) t_0 - \alpha (u_{j,i+1} - u_{j,i})]$, onde, t_0 é a integral de transferência entre os sítios primeiros-vizinhos na cadeia não dimerizada (o termo de Hopping) e A é o potencial vetor. O calibre do potencial vetor é escolhido de forma que a relação com o campo elétrico é dada por: $E = -\frac{1}{c} \frac{\partial A}{\partial t}$. $\gamma = ea/\hbar c$, onde “ 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 . U é o termo de interação Coulombiana intra-sítio e V o termo de atração Coulombiana entre sítios. δ_0 é o termo de

quebra de simetria de Brazovskii-Kirova [28]. t_{\perp} é a integral de transferência entre sítios com o mesmo índice em cadeias diferentes, do sítio p até o sítio q . V_p é a interação de uma impureza que está localizada entre o m -ésimo sítio e o m -ésimo sítio $+1$.

O hamiltoniano em questão possui termos que são operadores de duas partículas como por exemplo $n_{j_{n\uparrow}}n_{j_{n\downarrow}}$. Para diagonalizar esta Hamiltoniana é necessário utilizar alguma técnica de aproximação. O método escolhido é a aproximação de Hartree-Fock.

A dinâmica do sistema é feita a partir de um estado inicial auto-consistente. O sistema inicialmente encontra-se estático, e aplicando-se um campo elétrico analisa-se a dinâmica.

4.1.1 Dinâmica

A dinâmica eletrônica é feita integrando a equação de Schrödinger dependente do tempo, e a dinâmica da parte nuclear é feita com as equações de Euler-Lagrange.

Com a aproximação de Hartree-Fock dependente do tempo, a equação para um único elétron é dada por:

$$\begin{aligned}
 i\hbar\dot{\psi}_{k,s}(n,t) = & -[t_{n,n+1}^* + V\tau_s(n,t)]\psi_{k,s}(n+1,t) - [t_{n-1,n} + V\tau_s^*(n-1,t)]\psi_{k,s}(n-1,t) \\
 & - \left\{ U \left[\rho_{-s}(n,t) - \frac{1}{2} \right] + \sum_p V_p \delta_{n,p} + V \sum_{s'} [\rho_{s'}(n+1,t) \right. \\
 & \left. + \rho_{s'}(n-1,t) - 1] \right\} \psi_{k,s}(n,t)
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

com

$$\begin{aligned}\rho_s(n, t) &= \sum'_k \psi_{k,s}^*(n, t) \psi_{k,s}(n, t) \\ \tau_s(n, t) &= \sum'_k \psi_{k,s}^*(n+1, t) \psi_{k,s}(n, t),\end{aligned}\quad (4.7)$$

onde o apóstrofe na somatória significa soma sobre os níveis ocupados.

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

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{u}_i} \right) - \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial u_i} = 0 \quad (4.8)$$

onde

$$\langle L \rangle = \langle T \rangle - \langle V \rangle. \quad (4.9)$$

A equação (4.8) leva a:

$$M\ddot{u}_i = F_i(t) \quad (4.10)$$

onde

$$\begin{aligned}F_i(t) &= -K[2u_i(t) - u_{i+1}(t) - u_{i-1}(t)] + \alpha[e^{i\gamma A(t)}(B_{i,i+1} - B_{i-1,i}) \\ &\quad + e^{-i\gamma A(t)}(B_{i+1,i} - B_{i,i-1})].\end{aligned}\quad (4.11)$$

Aqui $B_{i,i'} \equiv \sum'_{k,s} \psi_{k,s}^*(i, t) \psi_{k,s}(i', t)$.

A fim de realizar a dinâmica, um estado inicial auto-consistente é preparado resolvendo as equações (4.6) e (4.10) simultaneamente. São consideradas condições de contorno periódicas. O estado inicial é tomado em equilíbrio ($E = 0$). Portanto, temos $\dot{u}_i = 0$ para todo “ i ” no estado inicial.

As equações do movimento (4.6) e (4.10) são resolvidas pela discretização da variável tempo com um passo Δt . O passo no tempo Δt é escolhido tal que a mudança de $u_i(t)$ e $A(t)$ durante este intervalo seja sempre muito pequena na escala eletrônica.

A equação (4.6) é integrada introduzindo auto-estados de uma partícula em cada momento. Portanto, as soluções das equações de Hartree-Fock dependente do tempo podem então ser expressadas na forma,

$$\psi_{k,s}(i, t_{j+1}) = \sum_l \left[\sum_m \phi_{l,s}^*(m, t_j) \psi_{k,s}(m, t_j) \right] \times e^{-i \frac{\epsilon_l \Delta t}{\hbar}} \phi_{l,s}(i, t_j), \quad (4.12)$$

onde $\{\phi_l\}$ e $\{\epsilon_l\}$ são as auto-funções e os auto-valores das equações de uma partícula no dado tempo t_j .

As equações da rede são escritas como:

$$u_i(t_{j+1}) = u_i(t_j) + \dot{u}_i(t_j) \Delta t \quad (4.13)$$

$$\dot{u}_i(t_{j+1}) = \dot{u}_i(t_j) + \frac{F_i(t_j)}{M} \Delta t. \quad (4.14)$$

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 (4.6), (4.13) e (4.14) calculamos as variáveis em um instante t_{j+1} . Repetindo este procedimento sucessivamente, obtém-se a descrição da dinâmica do sistema numericamente.

5

Resultados das Simulações

Neste capítulo apresentamos os resultados obtidos através da simulação computacional referentes as configurações estudadas. Primeiramente foi estudado os efeitos da variação do tamanho da interação entre cadeias na transição pólaron-bipólaron. Posteriormente estudamos as conseqüências da variação na intensidade da interação Coulombiana (termos U e V na Hamiltoniana) nesta transição. Os efeitos da interação entre cadeias foram acrescentados pela variação na extensão da região de interação (p e q no Hamiltoniano). Analisamos a situação onde há uma interação ao longo de todos os sítios ($p = 1$ e $q = 60$) e onde há uma interação parcial ($p = 31$ e $q = 60$), Figura(5.1).

Injetamos um ou mais buracos nas cadeias de polímeros já com pólarons carregados positivamente. A motivação para se considerar quasi-partículas positivas está associada a experiências em que a corrente elétrica efetiva em diodos poliméricos é dominada pela presença de buracos [61]. Estes defeitos carregados podem ser criados através

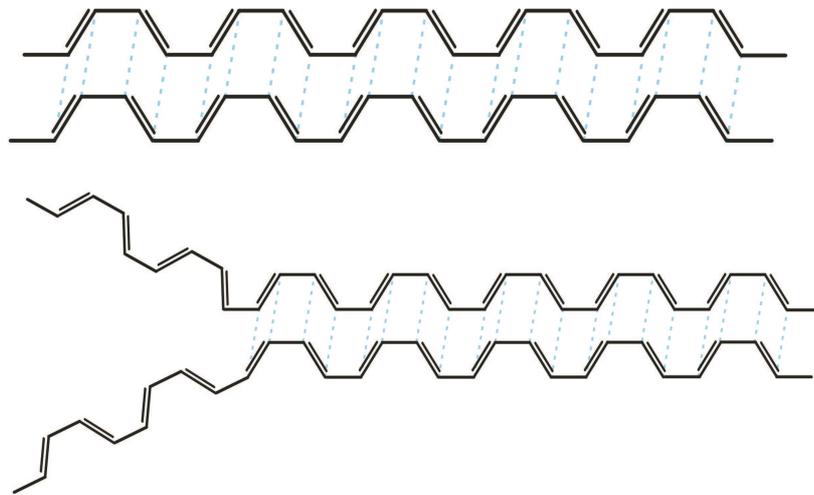


Figura 5.1: Representação esquemática de duas cadeias de polímeros conjugados interagindo entre si. Na 1^a a interação entre as duas cadeias se dá ao longo de todos os sítios. Na 2^a a interação se dá parcialmente, ou seja, da metade para a direita.

de meios bastante diferentes: fotoexcitações, dopagem química ou injeção direta de cargas via dispositivo eletrônico. Nós realizamos simulações onde o elétron extra é retirado do sistema durante intervalos de tempo diferentes (Δt). Variamos o (Δt) de 04 a 100 fs. Os intervalos curtos de tempo simulam fotoexcitações e a injeção direta de cargas. Os intervalos de tempo mais longos correspondem ao procedimento de adição de impurezas diferentes associadas com dopagem de substâncias químicas.

A dopagem nos polímeros conjugados não é feita através de substituição de átomos ou moléculas no material, como é feito geralmente em semicondutores, mas sim por agregação. A impureza se localiza perto do polímero e a interação entre a impureza e o polímero condutor afeta apenas a energia interna dos sítios da rede. Este tipo de dopagem não afeta a natureza das ligações do material. Na hamiltoniana, o termo V_p é

responsável pela inclusão de efeitos de impurezas nos polímeros conjugados. Quando $V_p > 0$ a energia do sítio p aumenta de um valor V_p (impureza doadora) e quando $V_p < 0$ ocorre uma diminuição na energia do sítio p (impureza aceitadora). Este modelo para inclusão de efeitos de impurezas em polímeros conjugados têm se mostrado bastante eficaz [38].

O elétron é retirado do nível mais alto de ocupação usando a seguinte expressão

$$OC(t) = \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\frac{\pi(t - t_i)}{\Delta t} \right) \right] \quad (5.1)$$

para t entre t_i e $t_i + \Delta t$. Aqui t_i é o tempo quando a injeção do buraco começa e $OC(t)$ é o número de ocupação do nível de Fermi.

Quanto ao tamanho da cadeia polimérica, dois extremos devem ser observados. Por um lado, o número de sítios na cadeia não pode ser muito grande devido a restrições computacionais. Por outro lado, o tamanho da cadeia não deve ser muito pequeno, pois as excitações envolvidas no processo de propagação da carga possuem uma certa extensão na cadeia (em torno de 10 a 20 sítios), o que seria um limitante para a observação da dinâmica das excitações presentes. Consideramos duas cadeias poliméricas interagindo tendo $N = 60$ sítios cada, em casos contendo inicialmente um ou dois pólarons carregados positivamente em todas as simulações. Usamos uma densidade média de cargas $\bar{\rho}_i(t)$, Eq.(3.98), derivada da densidade de carga $\rho_i(t)$, e o parâmetro de ordem $\bar{y}_i(t)$, Eq.(3.97) para analisar as simulações,

$$\rho_i(t) = \sum_s \rho_s(i, t) \quad (5.2)$$

onde $\rho_s(i, t)$ é dado por

$$\rho_s(i, t) = \sum_k' \psi_{k,s}^*(i, t) \psi_{k,s}(i, t). \quad (5.3)$$

As energias calculadas em cada simulação são a energia eletrônica, a energia potencial da rede e a energia cinética da rede. A energia total do sistema é a soma destas energias.

Utilizamos uma discretização temporal com $\Delta t = 0,0001 fs$. A energia, posição dos sítios CH , carga e $spin$ foram observados a cada 1000 intervalos de tempo Δt . A dinâmica do sistema foi seguida durante 1.000.000 de passos de tempo medindo $400 fs$.

As simulações são analisadas com superfícies de evoluções temporais do parâmetro de ordem \bar{y} , da densidade média de carga $\bar{\rho}$ e da densidade de $spin$, além da evolução temporal dos níveis de energia próximos ao gap e da energia total da rede. A unidade de tempo utilizada é de $[0, 4 fs]$ para os três primeiros e $[0, 1 fs]$ para o último. A unidade do parâmetro de ordem é $[\text{Å}]$, a unidade da densidade média de carga é $[e]$ e a unidade da densidade de spin é $[\hbar/2]$.

5.1 Interação total entre as cadeias

Na interação total, ou seja, quando a interação entre as duas cadeias se dá ao longo de todos os sítios, nós simulamos três casos: 1º caso- inicialmente um pólaron em uma das cadeias e nenhum na outra, o que estamos chamando de “pólaron em uma cadeia”; 2º caso- inicialmente um pólaron em cada uma das cadeias, chamando de “polarons

em cadeias vizinhas”; 3º caso- inicialmente dois pólarons em uma das cadeias e nenhum na outra, chamado de “pólarons na mesma cadeia”. Nós usamos como parâmetros valores comumente aceitos para polímeros conjugados: $t_0 = 2,5eV$, $t_{\perp} = 0,075eV$, $K = 21eV\text{\AA}^{-2}$, $\alpha = 4,1eV\text{\AA}^{-1}$, $U = 1,25eV$, $V = U/2$, $a = 1,22\text{\AA}$, e uma energia de fônon $\hbar\omega_Q = \hbar(4/KM)^{\frac{1}{2}} = 0,16eV$ [15,44]. Para simular a dinâmica de cadeias com quebra de simetria utilizamos os valores do poliacetileno com adição do termo de quebra de simetria tipo Brazovskii-Kirova: $\delta_0 = 0,05$. Estes valores se mostram eficientes no estudo de polímeros com quebra de simetria [16,18].

5.1.1 1º caso: Pólaron em uma cadeia

As Figuras (5.2), (5.3), (5.4), e (5.5) mostram respectivamente a evolução no tempo dos níveis de energia vizinhos e dentro do *gap* de energia, o parâmetro de ordem, a densidade de carga e a densidade de *spin* para este caso. Podemos ver uma transição suave do pólaron em bipólaron em uma das cadeias, exatamente a cadeia onde há uma impureza, $V_p = 0,375eV$ (cadeia 2), quando é removido adiabaticamente ($\Delta t \geq 80fs$) o segundo elétron. Isto ocorre porque os defeitos estruturais tipo sóliton, pólaron e bipólaron sentem o efeito das impurezas. As impurezas podem ter um caráter atrator ou repulsivo para os defeitos. Então em um polímero condutor a dopagem está ligada à mobilidade dos portadores de carga. Neste caso como o bipólaron que surgiu é positivo e a impureza é doadora ($V_p > 0$), esta impureza foi atrativa para o bipólaron fazendo com que ele surgisse na cadeia 2 e não na cadeia 1. Além disso, ela impediu que ele se locomovesse ao

longo da cadeia exercendo a função de portador de carga. O bipólaron que surgiu ficou preso na região em torno do sítio onde se localiza a impureza, o sítio 31. Para libertá-lo é necessário aplicar um campo elétrico. Neste caso, não houve aplicação de tal campo. Repare que na cadeia 1 nada acontece. Aparentemente, pode indicar que a interação entre cadeias não influencia na transição de pólaron em bipólaron. Porém na próxima seção vamos analisar um caso onde a interação parece influenciar na transição.

Ainda neste caso, observamos na Figura (5.2) que os níveis de energia associados com o pólaron movem em direção ao meio do *gap* assumindo uma conformação de um bipólaron. As pequenas oscilações dos níveis são devidas as oscilações da rede induzidas pela perturbação na injeção do buraco. A Figura (5.5) mostra claramente a transição para o bipólaron sob o ponto de vista da densidade de *spin*. O surgimento do bipólaron pode ser observado analisando a dinâmica. Na altura de $80fs$ o *spin* zera retratando exatamente a transição do pólaron, que tem *spin*, para o bipólaron que não tem. Além disso, nossos resultados estão em acordo com medidas experimentais como espectroscopia de *UV – vis – NIR* [35], *espectroscopia de fotoemissão ultravioleta (UPS)* e *espectroscopia de baixa energia eletrônica (EELS)* [67].

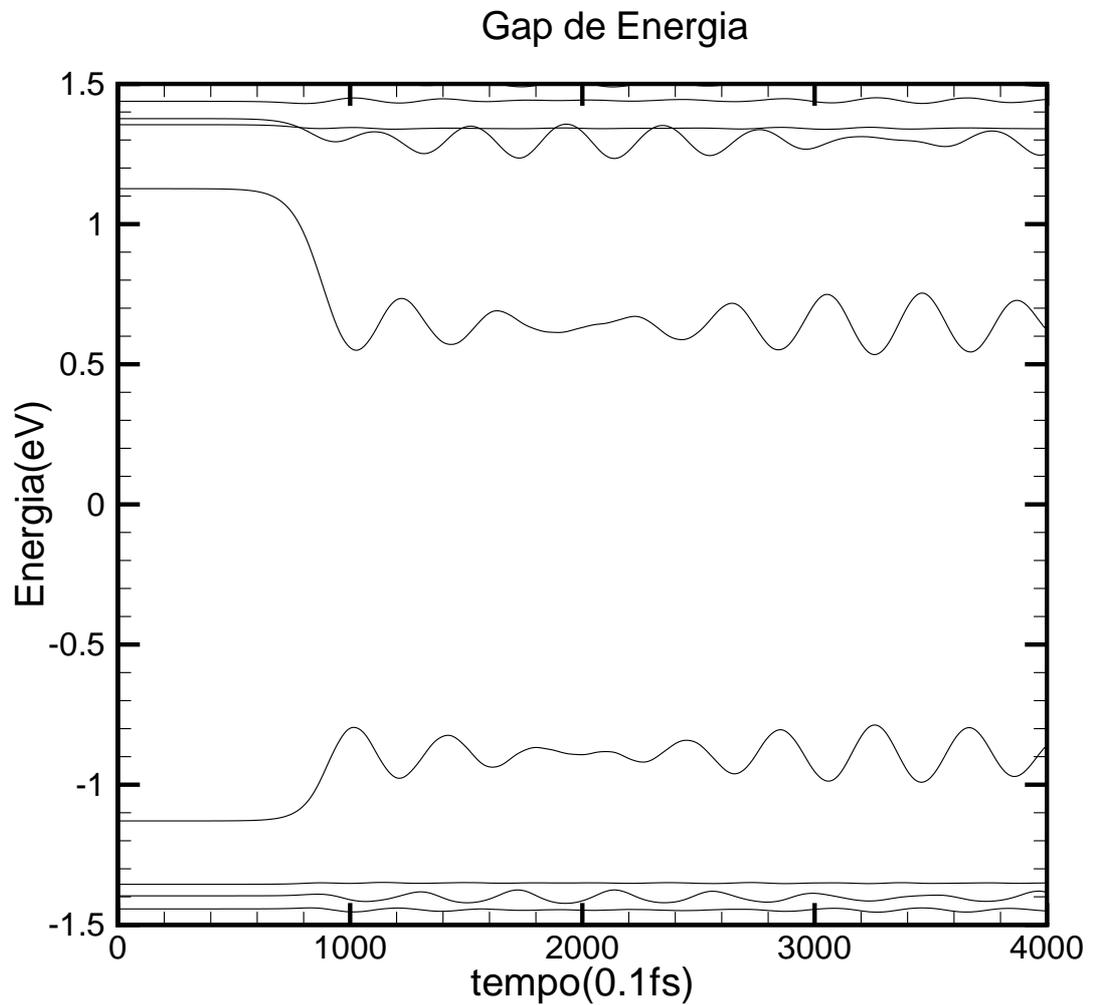


Figura 5.2: Evolução no tempo dos níveis de energia dentro e ao redor do gap. Os níveis spin up são mostrados. O sistema muda de níveis de pólaron ($t < 80 fs$) para a configuração de níveis de bipólaron ($t > 100 fs$).

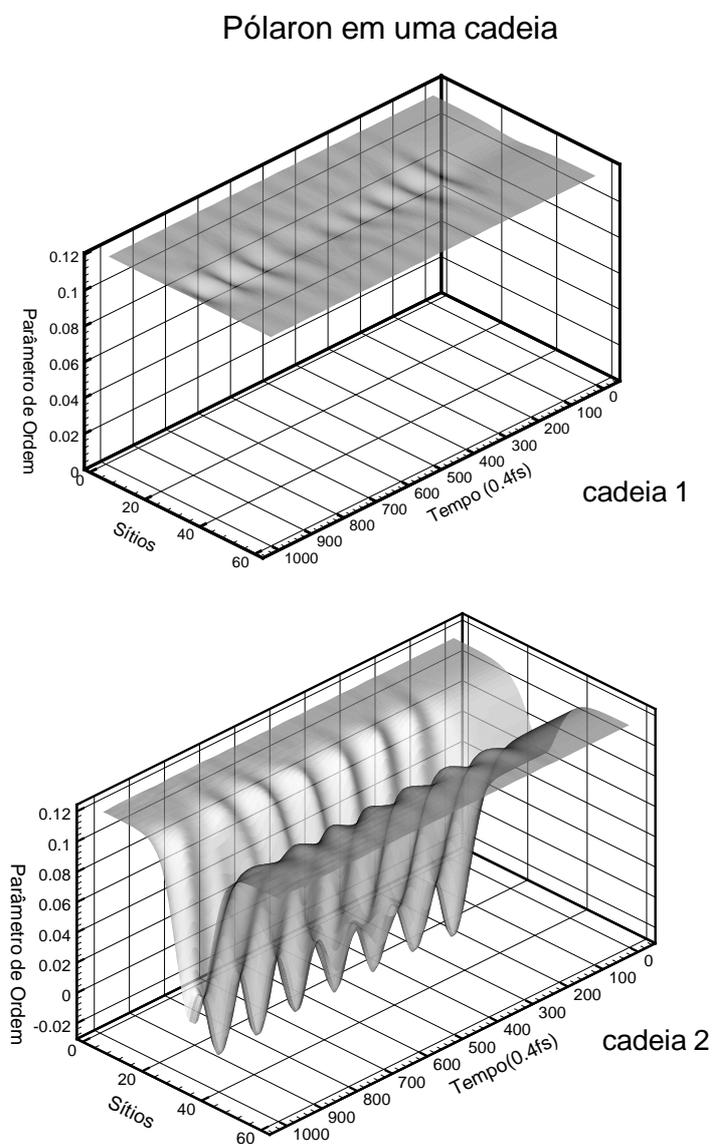


Figura 5.3: *Parâmetro de ordem para o caso de pólaron em uma cadeia. A transição ocorreu na cadeia 2 que contém a impureza.*

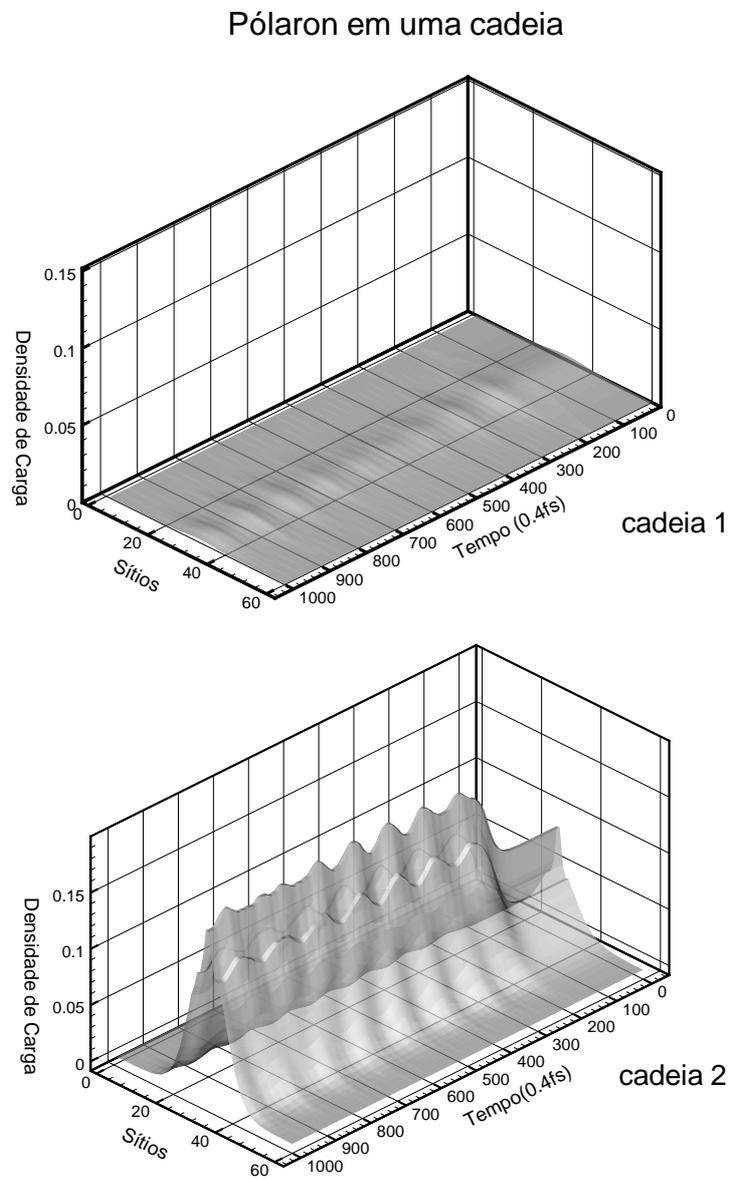


Figura 5.4: Densidade de carga para o caso de pólaron em uma cadeia.

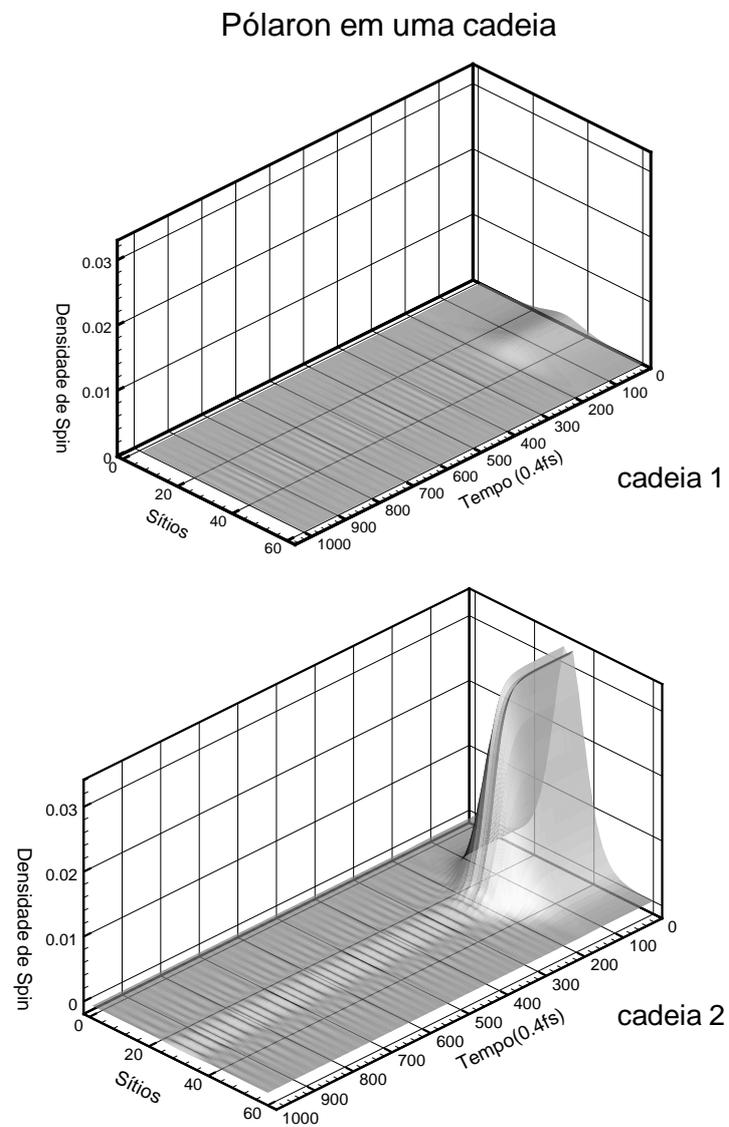


Figura 5.5: Densidade de spin para o caso de pólaron em uma cadeia.

5.1.2 2º caso: Pólarons em cadeias vizinhas

Uma transição suave de um dos pólarons em bipólaron, nas suas respectivas cadeias é obtida depois de remover adiabaticamente ($\Delta t \geq 80fs$) o terceiro elétron. Podemos observar que os níveis de energia associados com o pólaron movem em direção ao meio do *gap* assumindo uma conformação de um bipólaron, Figura (5.6). Novamente as pequenas oscilações dos níveis são devidas as oscilações da rede induzidas pela perturbação na injeção do buraco. A Figura (5.7) apresenta o parâmetro de ordem (comprimento das ligações) das cadeias 1 e 2. Podemos notar que usamos condições de contorno periódicas, portanto o parâmetro de ordem da cadeia 1, Figura (5.7), representa um pólaron ao redor do sítio 1 e na mesma Figura, na cadeia 2, o pólaron no sítio 31, numa configuração inicial. Os pólarons carregados positivamente repelem-se um ao outro e se posicionam o mais longe possível. A transição pólaron-bipólaron ocorre na cadeia 2. Esta clara transição acontece na cadeia 2 parecendo uma quebra de simetria espontânea. No entanto, a presença de uma impureza em uma cadeia leva a quebra de simetria e a associação de um pólaron a esta. É obtido que o pólaron associado a impureza faz a transição para bipólaron. As Figuras (5.8), e (5.9) mostram respectivamente a densidade de carga e a densidade de spin para este mesmo caso dos pólarons inicialmente em cadeias vizinhas.

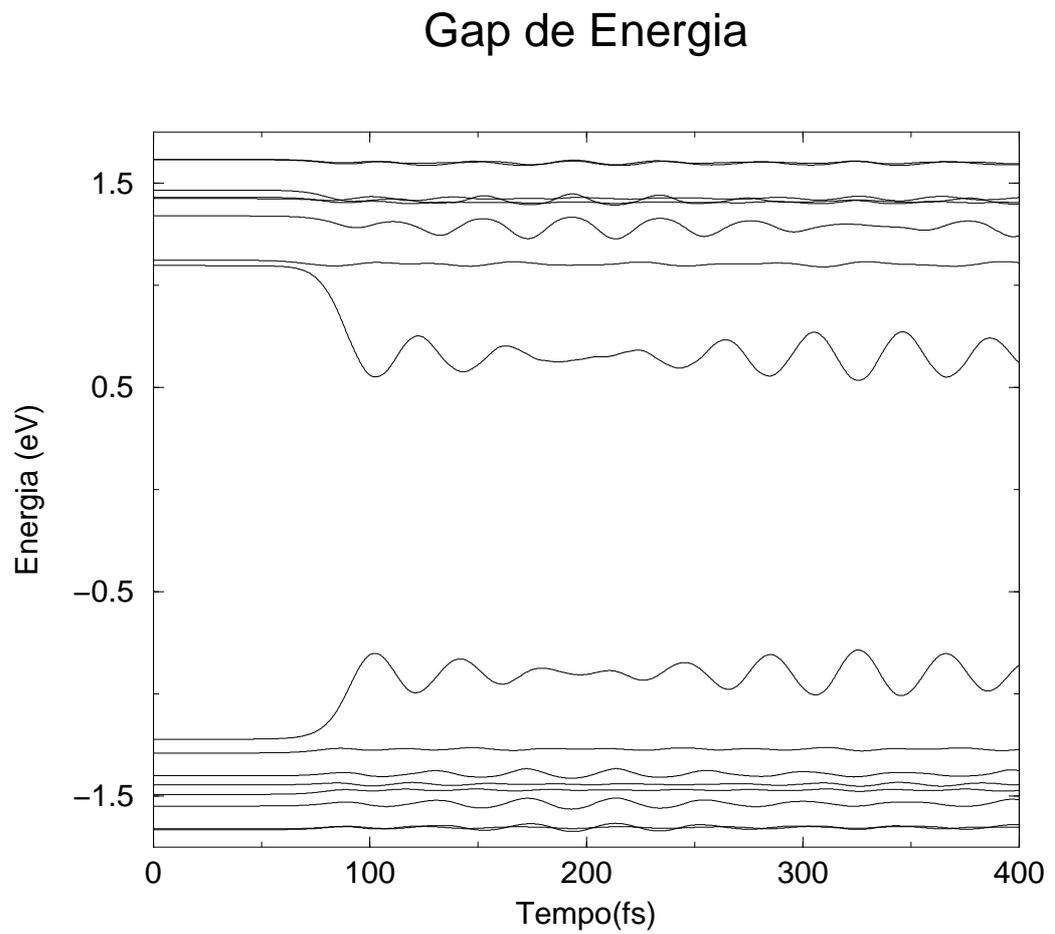


Figura 5.6: Evolução no tempo dos níveis de energia dentro e ao redor do gap. Os níveis spin up são mostrados. O sistema muda de níveis de pólaron ($t < 80$ fs) para a configuração de níveis de bipólaron ($t > 100$ fs).

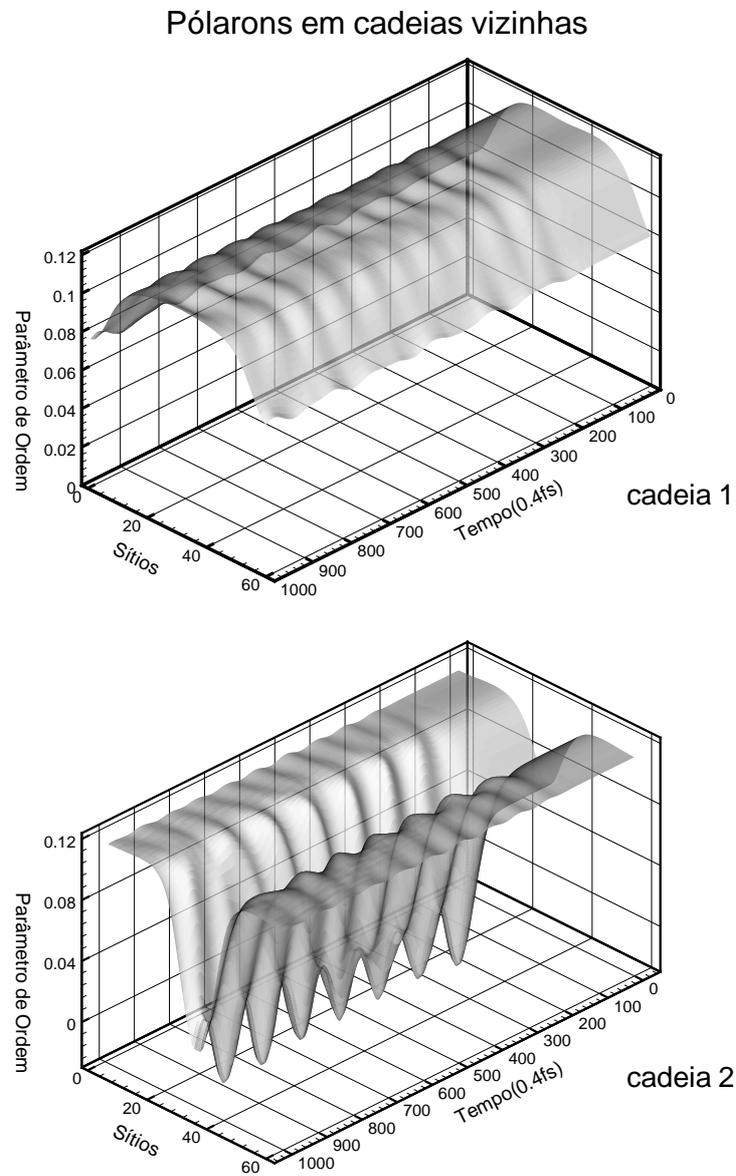


Figura 5.7: Evolução do parâmetro de ordem (comprimento da ligações) das duas cadeias vizinhas. O pólaron na cadeia 1 permanece estável depois que o elétron extra é retirado adiabaticamente no sistema, mas o pólaron da cadeia 2 faz uma transição e torna-se um bipólaron.

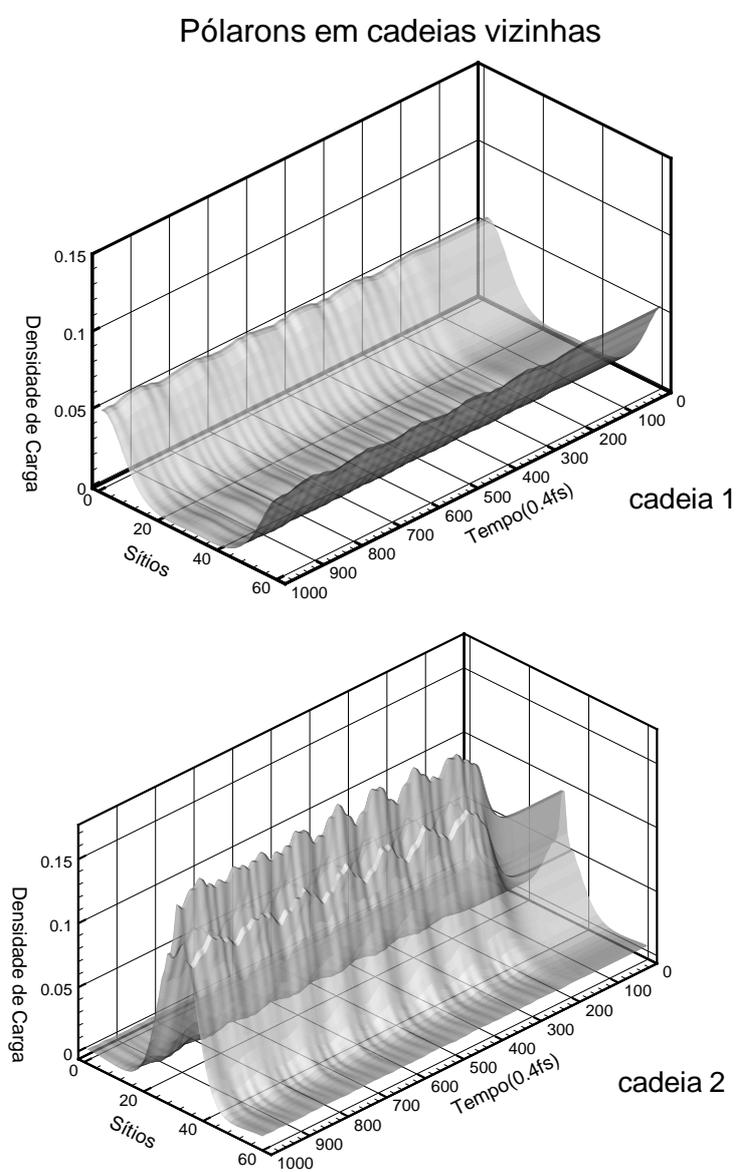


Figura 5.8: Evolução da densidade de carga das duas cadeias vizinhas.

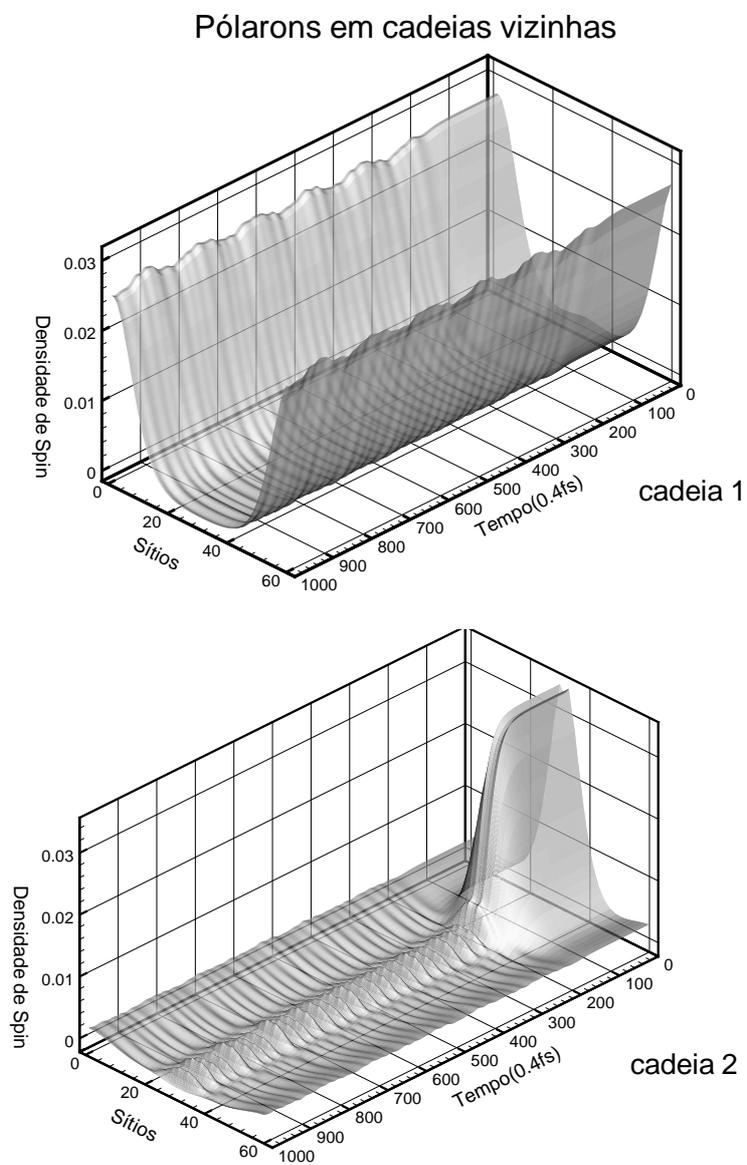


Figura 5.9: Evolução da densidade de spin das duas cadeias vizinhas.

5.1.3 3º caso: Pólarons na mesma cadeia

A Figura (5.10) apresenta um caso muito especial onde dois pólarons se unem para criar um bipólaron. Este caso é o processo sugerido originalmente na literatura para a transição pólaron-bipólaron [62].

Aqui, depois da injeção do buraco, aparece um exciton que dura aproximadamente $200fs$ e só então surge um bipólaron na rede. Contudo, deve-se notar que isto acontece quando uma das cadeias possui alta densidade de pólarons e a outra não tem nenhum pólaron. Como isto parece ser uma configuração bastante improvável, o processo dominante deve ser a transição direta pólaron-bipólaron. Este mecanismo está também em acordo com resultados prévios em cálculos na dinâmica pólarons e bipólarons [16] onde um par de pólarons não se unem espontaneamente para produzir um bipólaron, e foram observados em experimentos somente sob condições excepcionais [32], onde a amostra foi aquecida acima de $450K$ e logo em seguida resfriada, o que não é uma condição usual de formação de bipólarons. Nas Figuras (5.12), (5.13) mostramos respectivamente o comportamento da densidade de cargas e densidade de spin para este caso. Pode claramente ser visto que dois pólarons na cadeia 1 fundem-se num único bipólaron e outro pólaron surge na cadeia 2. A rápida remoção do elétron ($\Delta t \leq 80fs$) leva ao surgimento de modos de oscilações conhecidos como *breathers* na rede. Este *breather* surge na posição do bipólaron sendo este aprisionado pelo *breather* [63]. No entanto, na Ref. [63], cujo modelo é unidimensional, não foi observado o mecanismo de recombinação de dois

pólarons fundindo-se para formar um bipólaron.

Gap de Energia

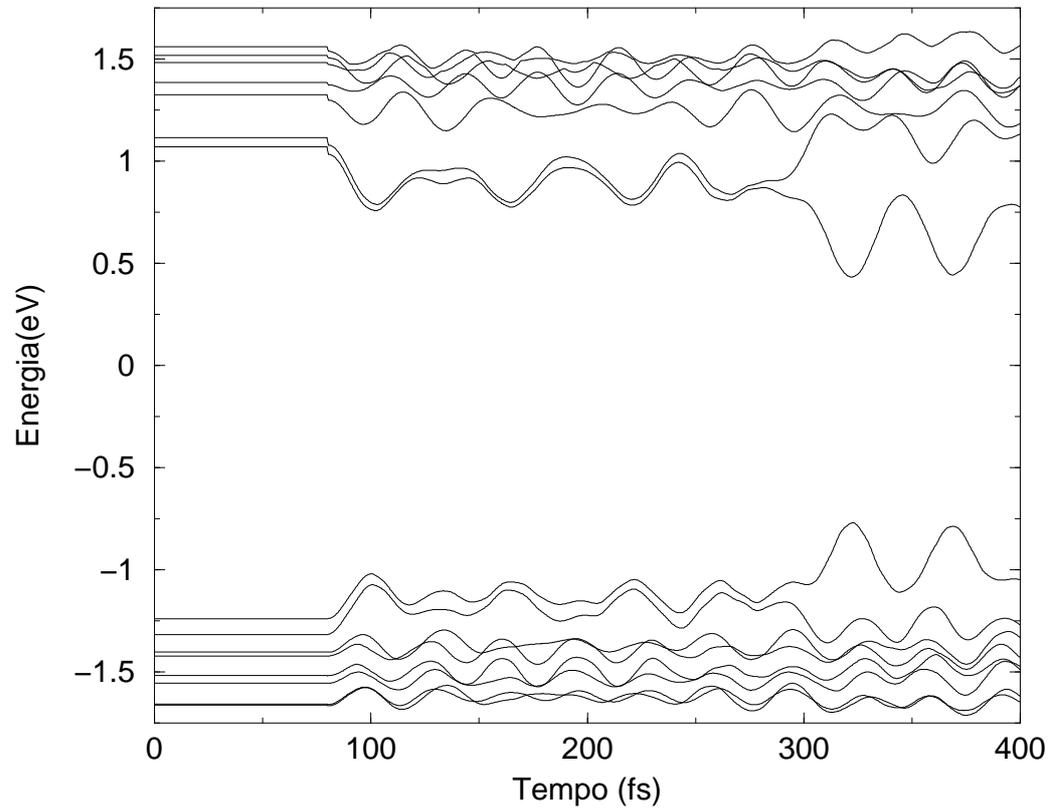


Figura 5.10: *Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap onde a cadeia 1 tem uma alta densidade de pólarons e a cadeia 2 não tem nenhum. A presença de um exciton é observado, depois da injeção de um buraco, de $t \simeq 80 fs$ a $t \simeq 320 fs$. Então a transição para o bipólaron é realizada.*

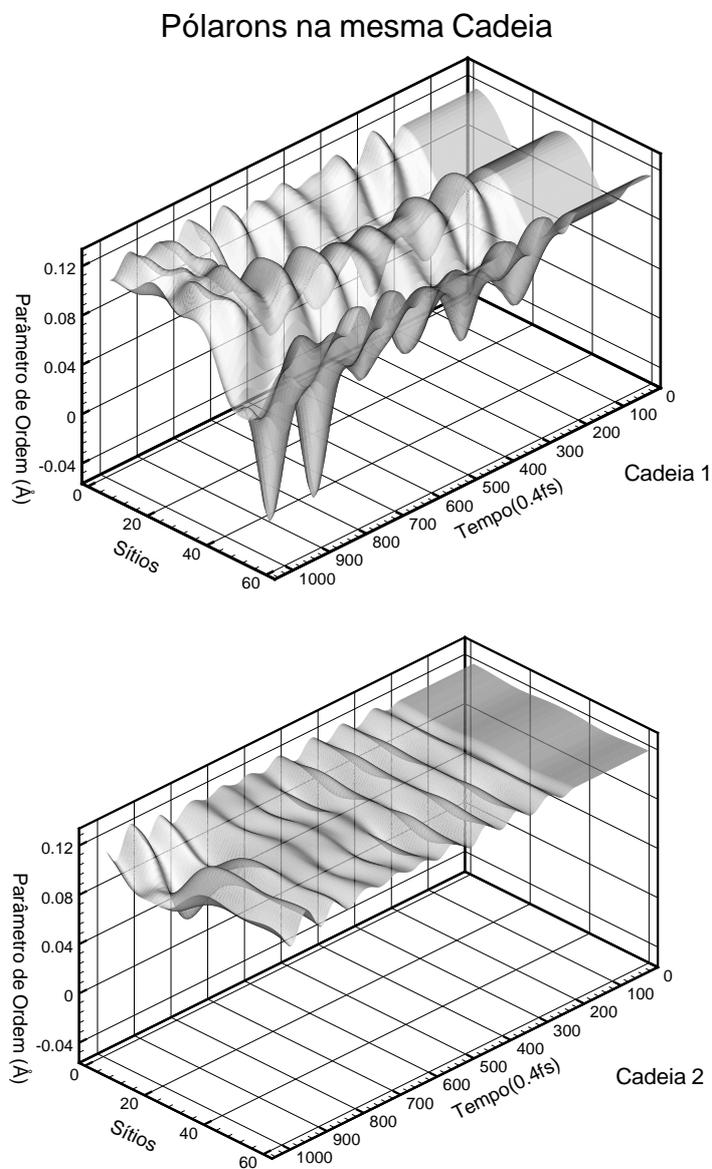


Figura 5.11: *Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.10). A transição ocorreu na cadeia 1 e surgiu um pólaron na cadeia 2.*

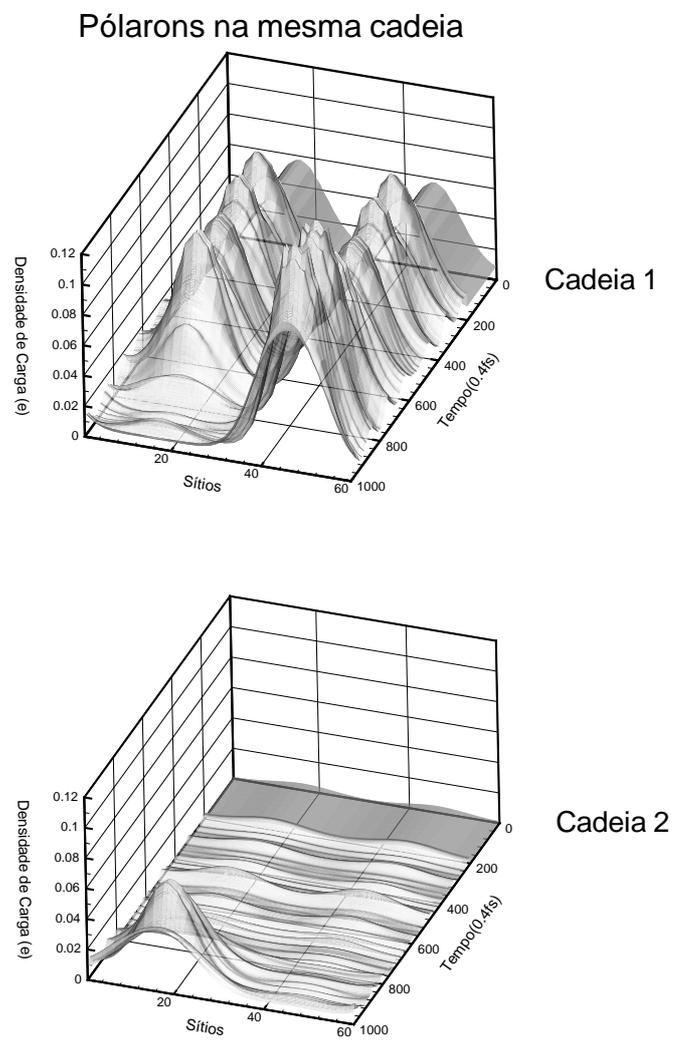


Figura 5.12: Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.10). Os pólarons iniciais na cadeia 1 fundem-se em um bipólaron. Aqui vemos também a criação de um pólaron na cadeia 2.

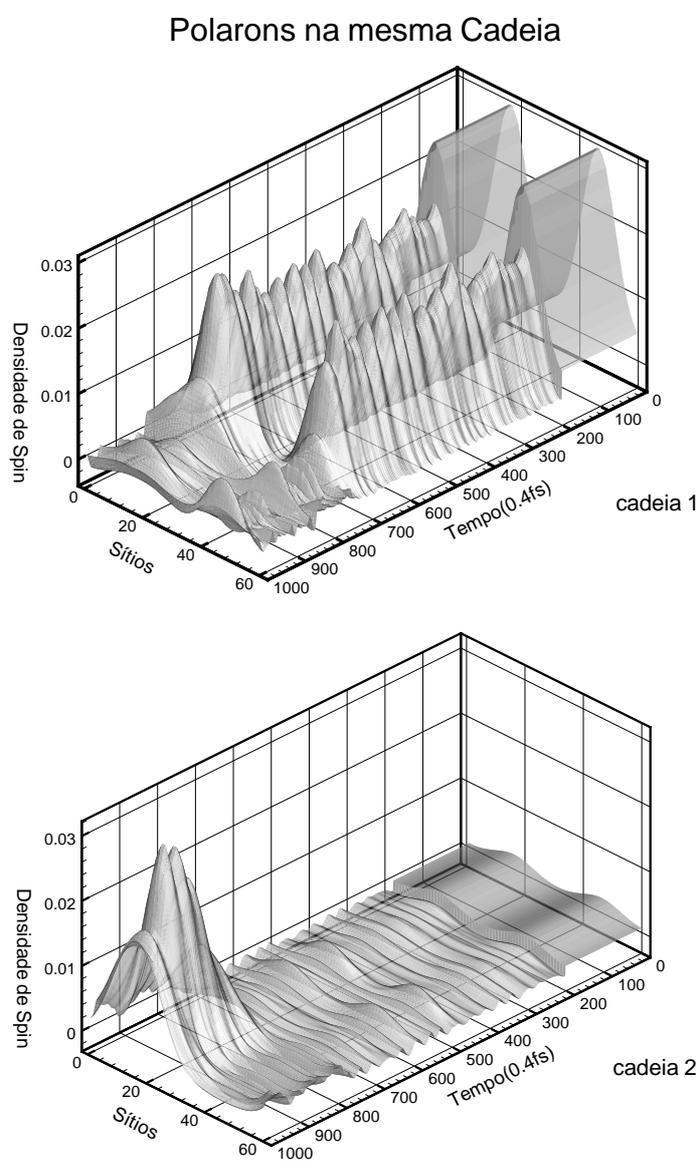


Figura 5.13: Evolução da densidade de spin para o caso da Fig.(5.10).

5.2 Interação parcial entre as cadeias

Aqui usamos os mesmos parâmetros utilizados na interação total. A Figura (5.14) apresenta o resultados das transições onde as duas cadeias interagem somente na metade do comprimento ($p = 31$ e $q = 60$), com retirada lenta ($\Delta t \geq 80fs$) e inicialmente um pólaron em cada cadeia. É obtido que a transição pólaron-bipólaron acontece com o pólaron na região de interação. Portanto, a interação entre cadeias é também um fator efetivo na promoção da transição. A Figura (5.15) é também de interação parcial porém com rápida remoção do elétron ($\Delta t \leq 80fs$). Observando a evolução dos níveis de energia próximos ao gap, constatamos a presença de níveis de energia associados ao pólaron e ao bipólaron, o que indica que os defeitos estruturais ainda se mantêm presentes na cadeia, Figura (5.15). Repare na Figura (5.16) o surgimento de *breather*. Novamente, temos como resultado final o surgimento de um bipólaron na cadeia 2 e um pólaron na cadeia 1. Na Figura (5.17) vemos que o bipólaron permanece na região de interação e o outro, o pólaron da cadeia 1, se desloca para a região de não-interação devido a repulsão Coulombiana. Estes resultados foram publicados na referência [68].

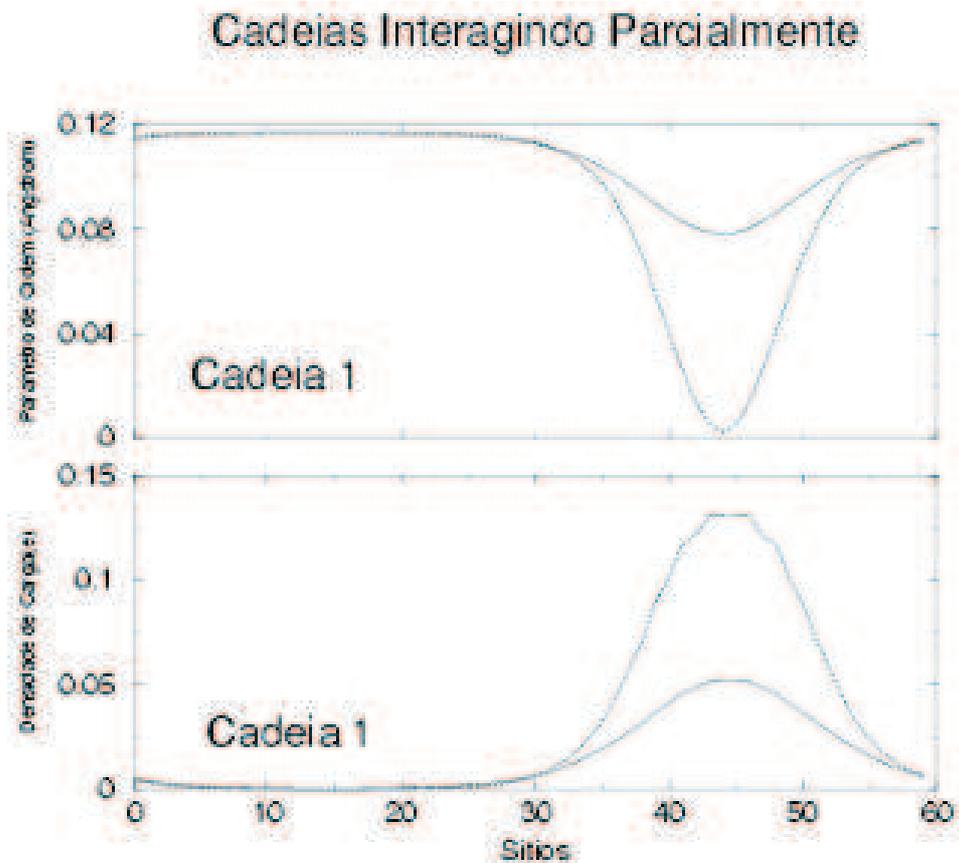


Figura 5.14: Densidade de carga e parâmetro de ordem da cadeia 1 para a simulação onde as duas cadeias interagem do sítio $p = 31$ ao sítio $q = 60$. A transição pólaron-bipólaron pode ser vista claramente. Linha sólida: simulação tempo $t = 0fs$; linha pontilhada: simulação no tempo $t = 400fs$.

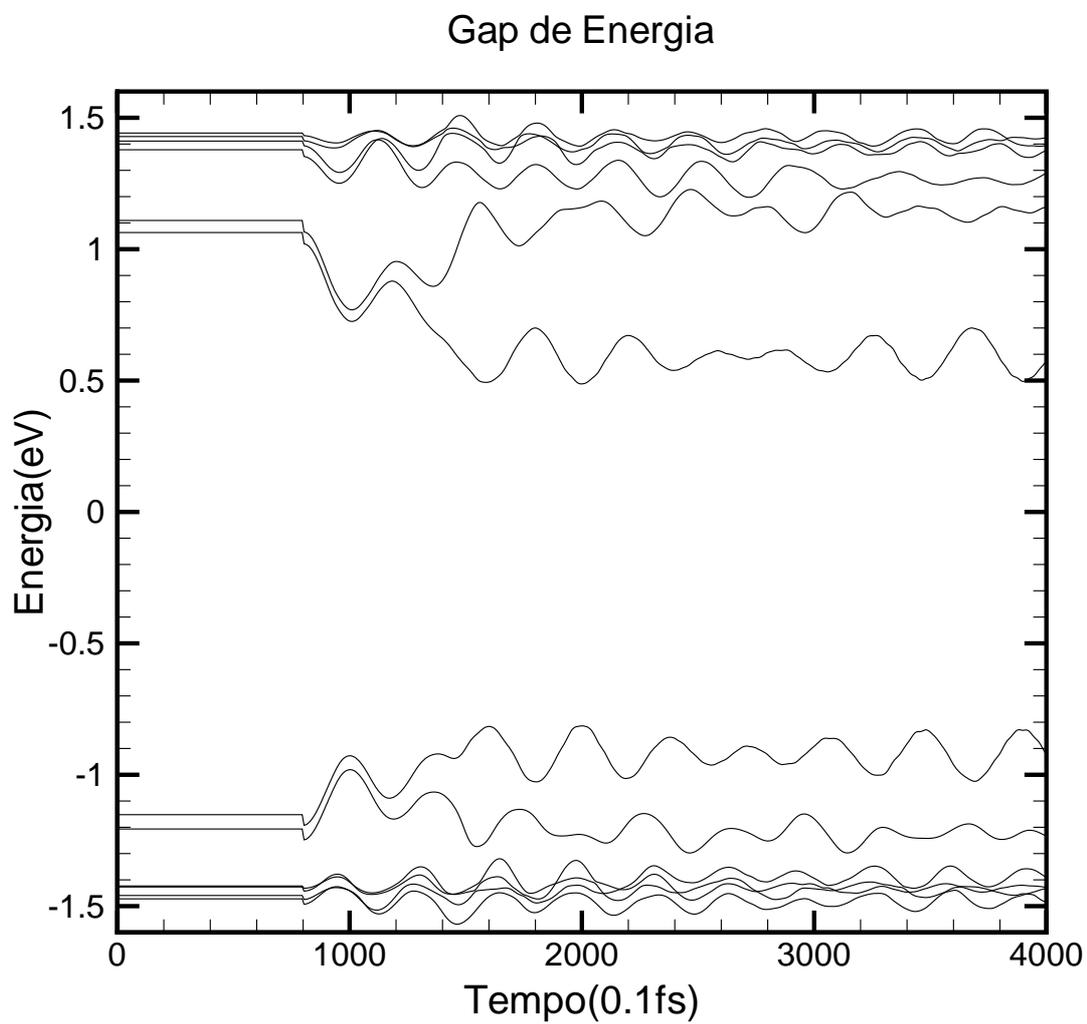


Figura 5.15: Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap no caso de cadeias interagindo parcialmente.

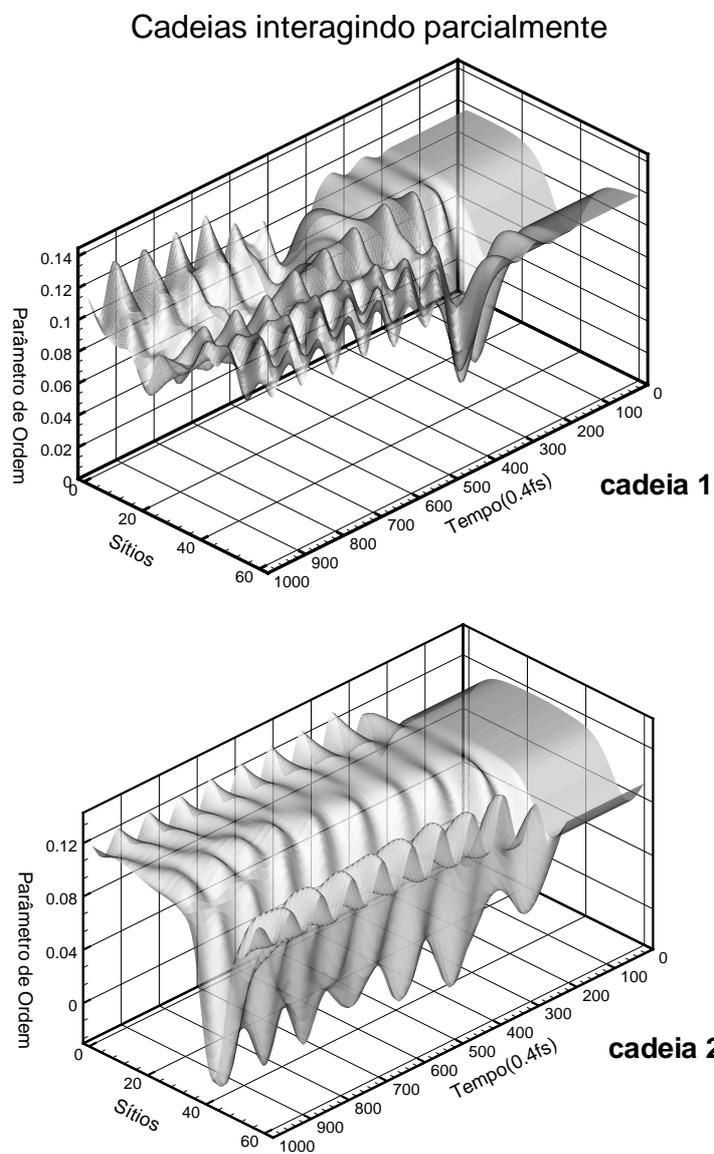


Figura 5.16: Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.15). A transição ocorreu com o pólaron da cadeia 2 (cadeia que contém a impureza), e na região de interação.

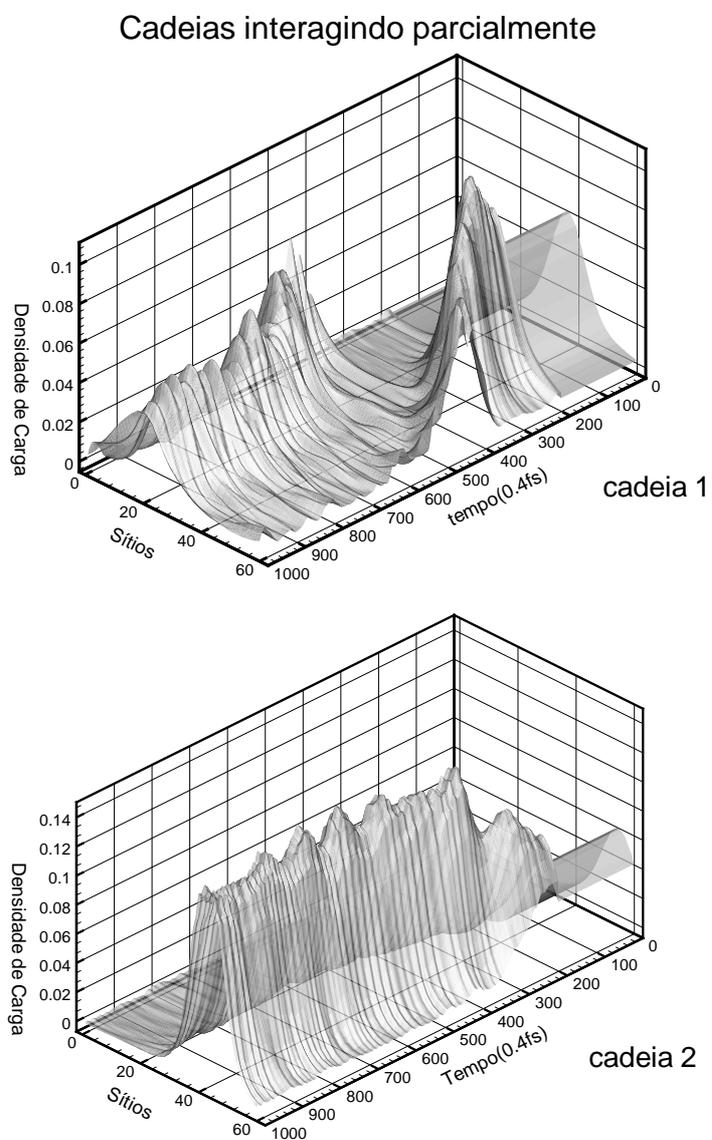
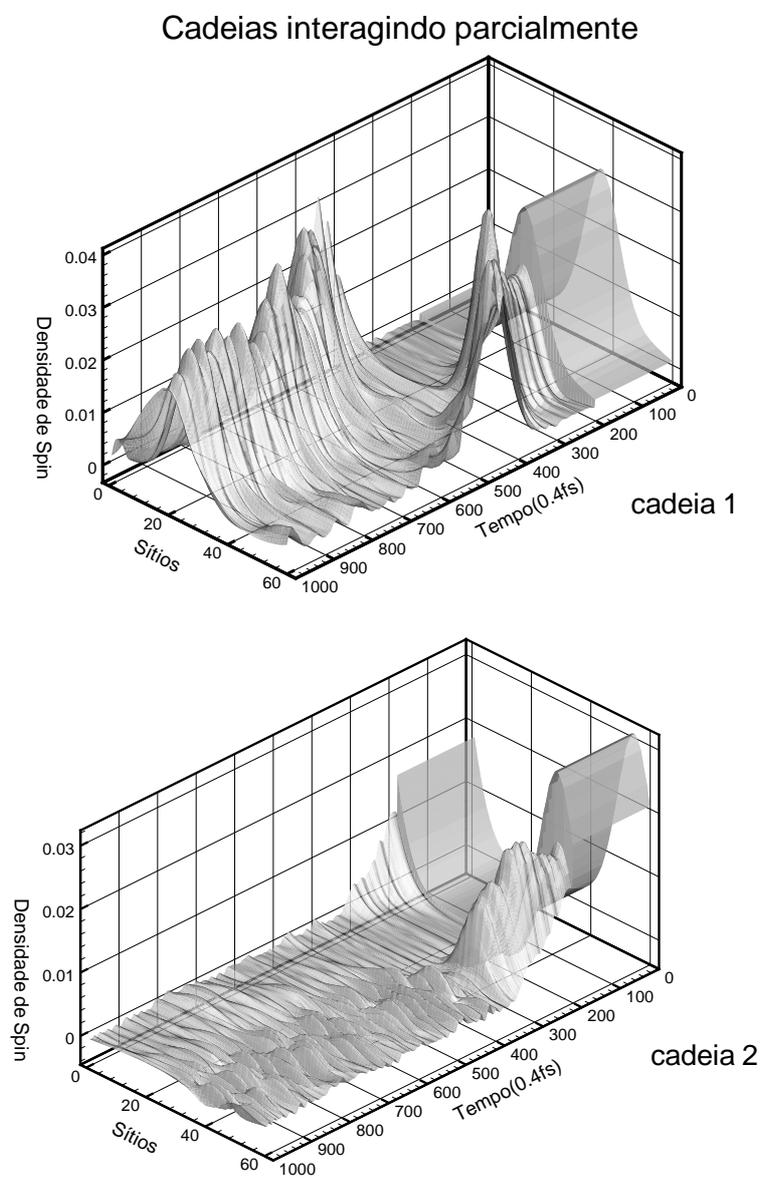


Figura 5.17: Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.15). O bipólaron permanece na região de interação e o outro, o pólaron da cadeia 1, vai para a na região de não-interação devido a repulsão Coulombiana.

Figura 5.18: *Evolução da densidade de spin.*

5.3 Variação na interação Coulombiana

Muitos esforços tem sido dedicados a descrever a transição pólaron-bipólaron em termos da dependência das interações Coulombianas elétron-elétron (o termo intra-sítio U , e o termo de atração entre sítios V), e foram obtidos resultados contraditórios. Enquanto interação Coulombiana forte desestabiliza o bipólaron na Ref. [64] e [65], ela favorece o bipólaron em comparação com o pólaron na Ref. [66] mesmo com a concordância notável do papel das impurezas na estabilidade do bipólaron.

Nesta seção serão mostrados casos onde a transição pólaron-bipólaron é influenciada pela variação na intensidade da interação Coulombiana, tanto o termo intra-sítio U , quanto o termo de atração entre sítios V . Os valores são para $V = U/2$.

Simulamos os seguintes casos: U variando de 0,0 à 5,0eV e V de 0,0 à 2,5.

	$U(eV)$	$V(eV)$
caso 00	0,0	0,0
caso 01	1,0	0,5
caso 02	2,0	1,0
caso 03	3,0	1,5
caso 04	4,0	2,0
caso 05	5,0	2,5

O que nós obtemos foram três regimes de interação Coulombiana na estabilidade do bipólaron. O primeiro regime vai de $U = 0,0$ até $U = 1,0eV$. O segundo regime vai

de $U = 2,0eV$ até $U = 3,0eV$ e o terceiro vai de $U = 4,0eV$ até $U = 5,0eV$.

As Figuras (5.19), (5.20), (5.21), e (5.22) mostram respectivamente a evolução no tempo dos níveis de energia vizinhos e dentro do *gap* de energia, o parâmetro de ordem, a densidade de carga e a densidade de spin para o caso 00.

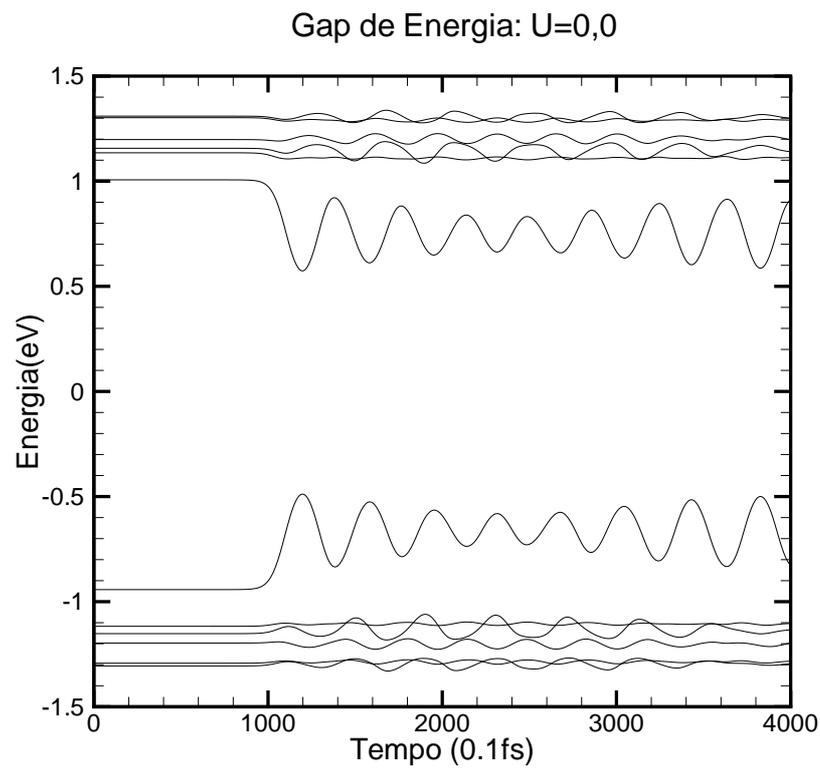


Figura 5.19: Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o *gap* no caso de cadeias de interação total com valor da interação Coulombiana de $U = 0,0$.

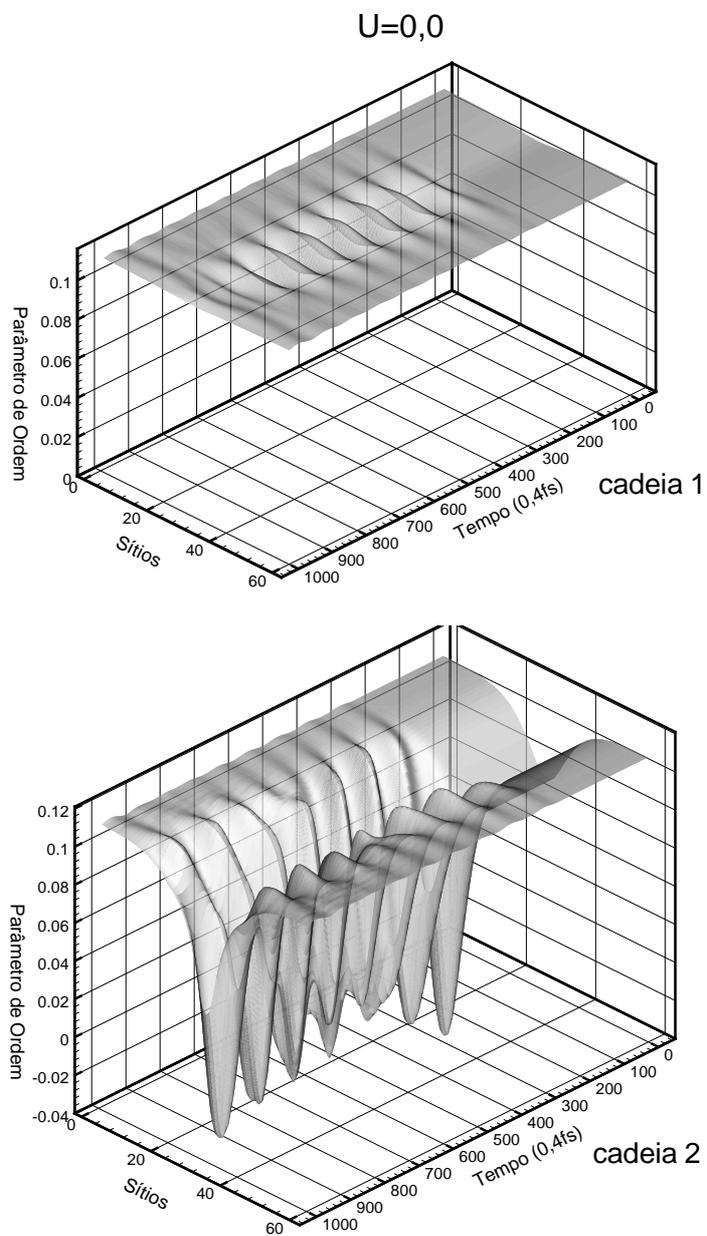


Figura 5.20: Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.19).

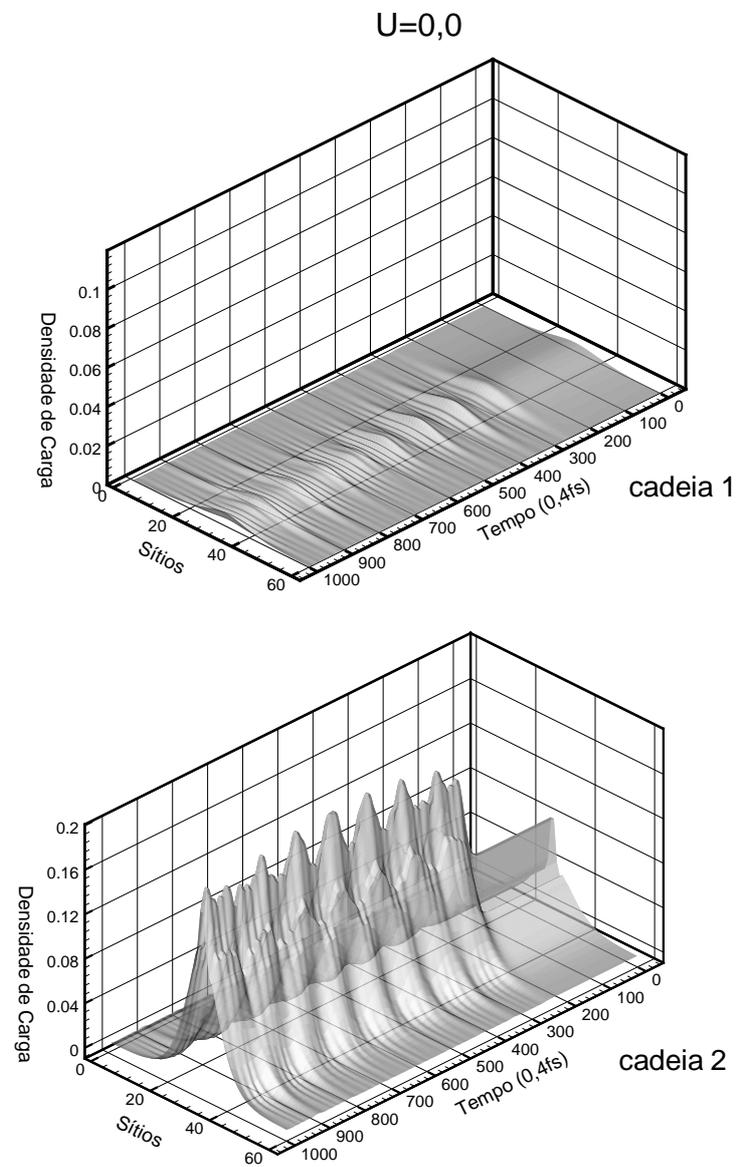
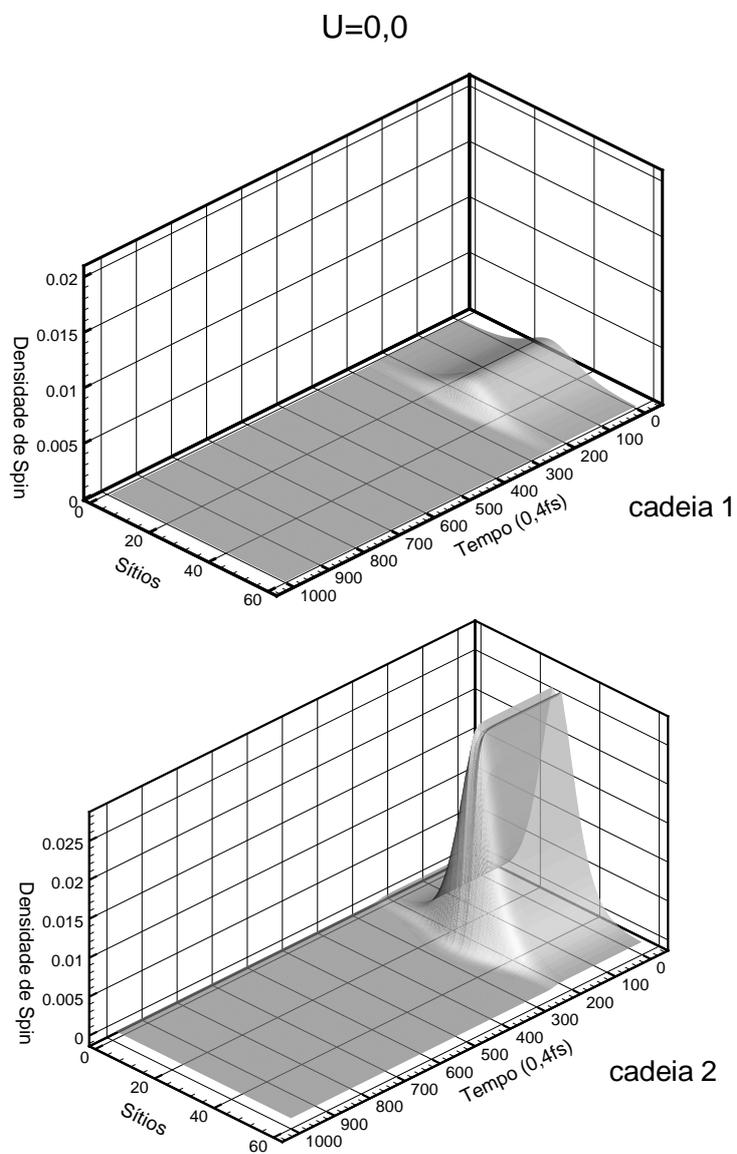


Figura 5.21: Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.19).

Figura 5.22: *Evolução da densidade de spin.*

Surpreendentemente, mesmo sem interação Coulombiana, ocorre transição. Nas Figuras onde $U = 0,0$ ocorre a transição do pólaron para Bipólaron na cadeia 2 (que pode ser visto pelo valor negativo no parâmetro de ordem), por volta de $80fs$, exatamente o tempo onde é retirado não-adiabaticamente o segundo elétron. Observe que (1º) a transição ocorre na cadeia onde há a impureza (2º) o bipólaron é mais estável que o pólaron e apesar de algumas oscilações ele permanece bipólaron até o fim. Acreditamos que isto ocorreu porque o sistema ainda possui outros parâmetros influenciando que não somente a interação Coulombiana como a interação entre cadeias, a quebra de simetria e as impurezas.

As Figuras (5.23), (5.24), (5.25), e (5.26) mostram os resultados para $U = 1,0eV$. Os resultados são praticamente os mesmos do caso da primeira seção deste capítulo com o valor de $U = 1,25eV$. Diferiram muito pouco destes. Neste regime, ou seja para fraca intensidade na interação Coulombiana o defeito tipo bipólaron foi mais estável.

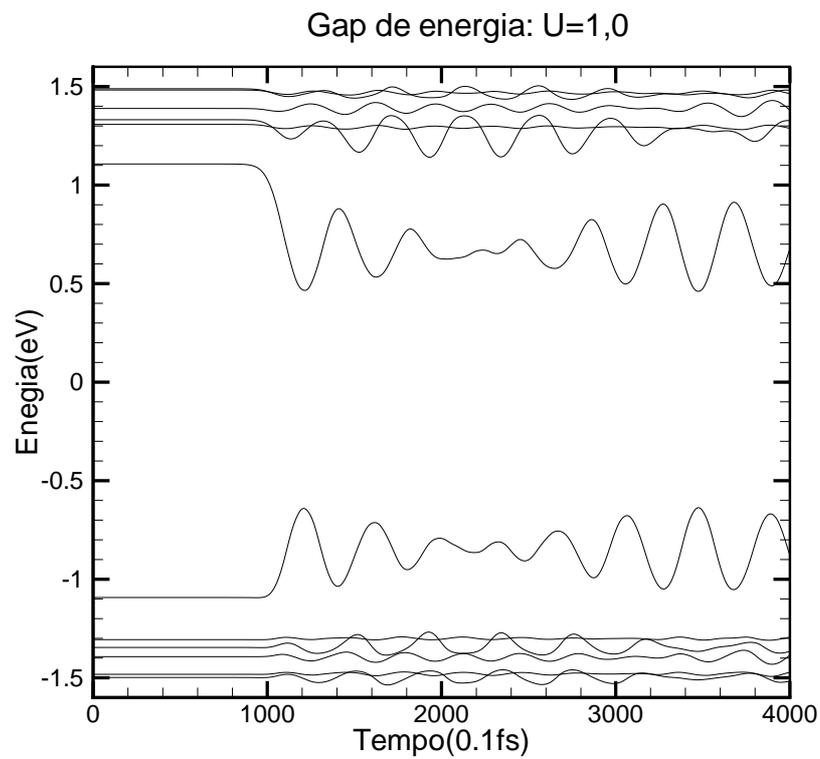


Figura 5.23: *Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap no caso de cadeias de interação total com a interação Coulombiana de $U = 1,0\text{eV}$.*

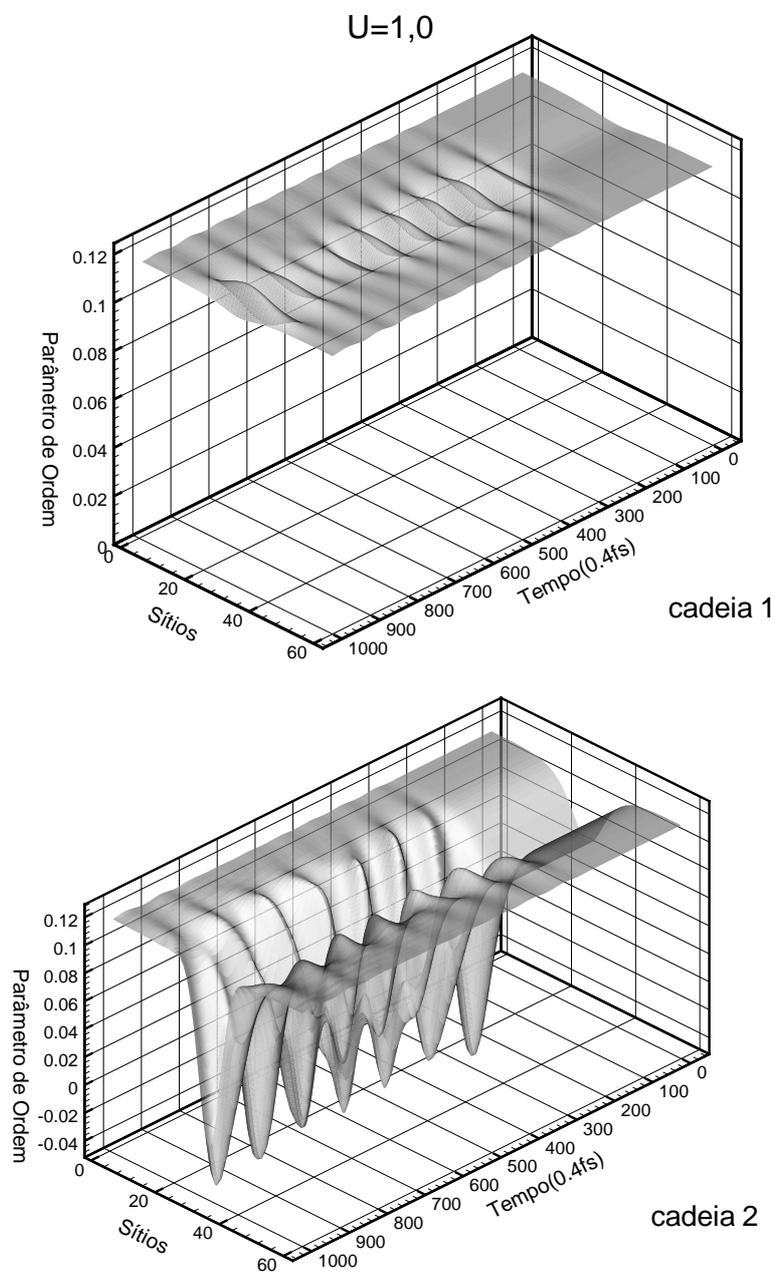


Figura 5.24: Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.23).

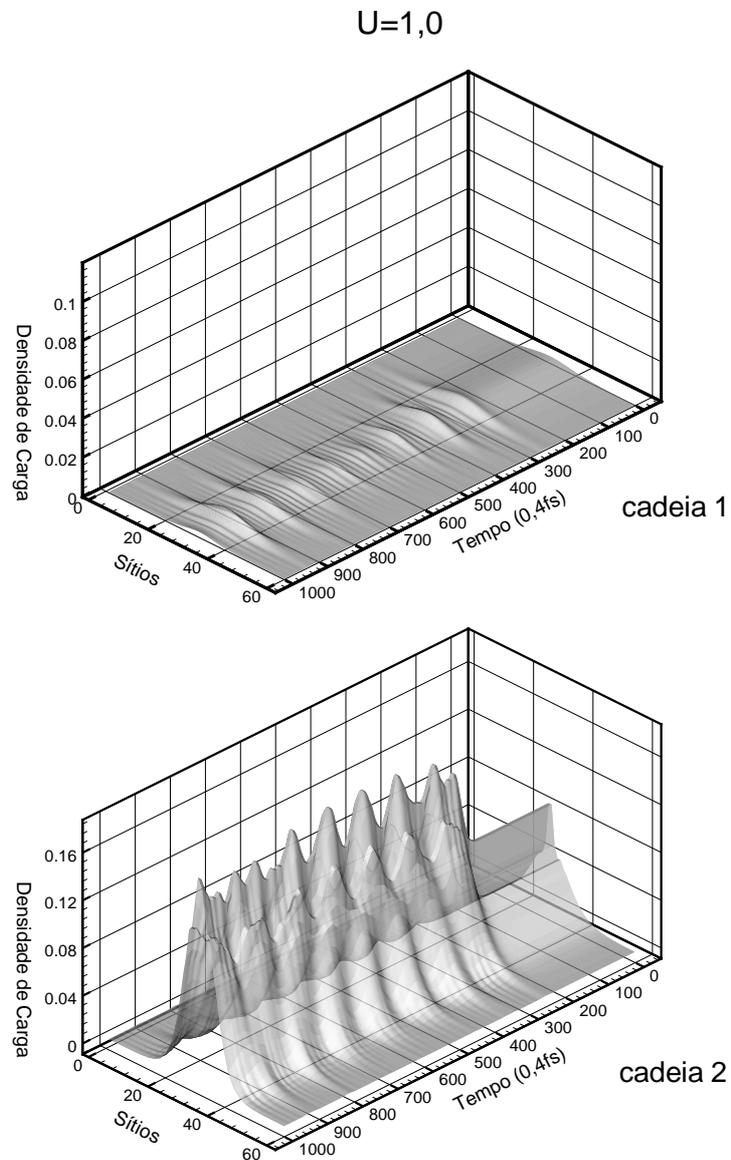
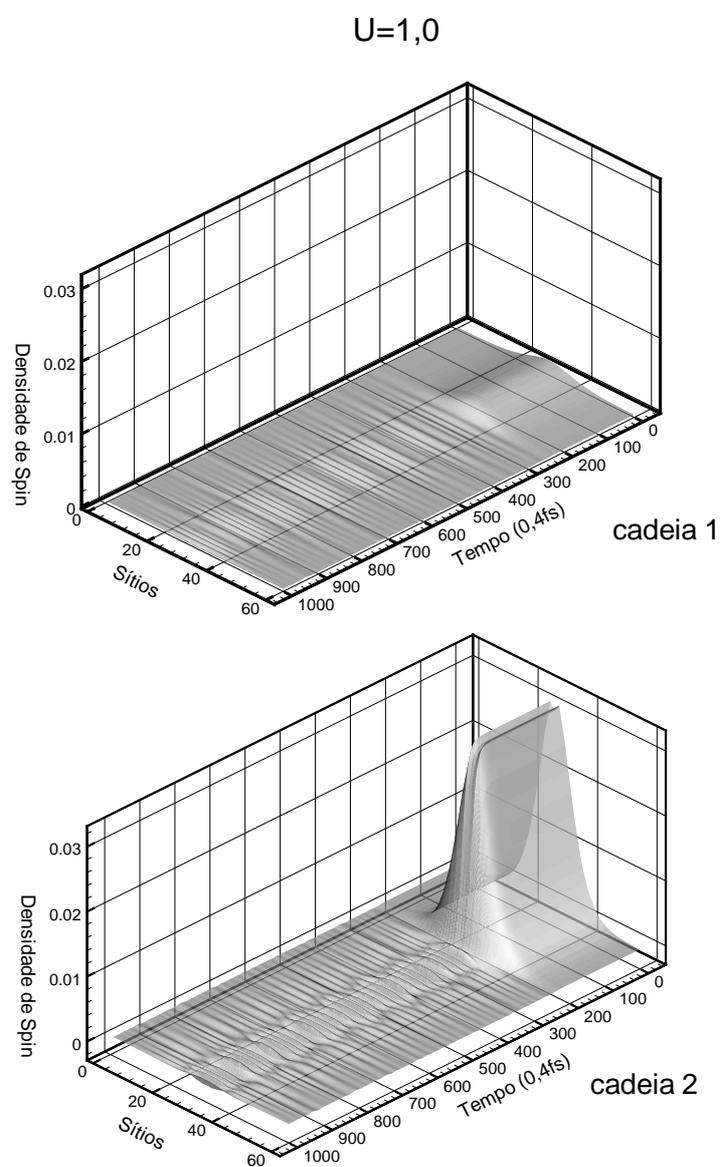


Figura 5.25: Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.23).

Figura 5.26: *Evolução da densidade de spin.*

As Figuras (5.27), (5.28), (5.29) e (5.30) retratam $U = 2,0eV$ e as Figuras (5.31), (5.32), (5.33) e (5.34) referem-se ao $U = 3,0eV$. Neste regime, de média interação Coulombiana, podemos ver uma mudança substancial no padrão do comportamento da transição pólaron-bipólaron. O pólaron que faz a transição é o pólaron da cadeia 1. Isto ressalta a importância do termo de interação entre cadeias. O que acreditamos que possa ter havido é a transferência de carga de uma cadeia para outra. Aqui a impureza na cadeia 2 não parece prevalecer mais na transição. Também podemos notar que apesar de ter ocorrido a transição, o bipólaron que surgiu já não parece ser tão estável quanto no primeiro regime de intensidade da interação Coulombiana (note as fortes oscilações no parâmetro de ordem). Em particular, de acordo com o modelo unidimensional tratado na Ref. [63], a interação entre cadeias não seria necessária para a estabilidade dos bipolarons ou para o mecanismo de transição.

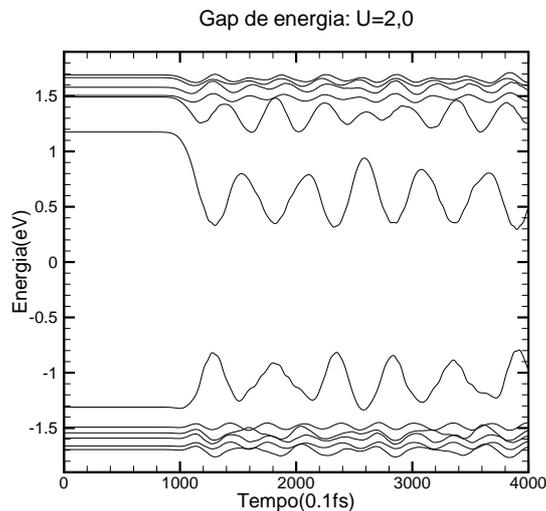


Figura 5.27: Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap no caso de cadeias de interação total com interação Coulombiana de $U = 2,0eV$.

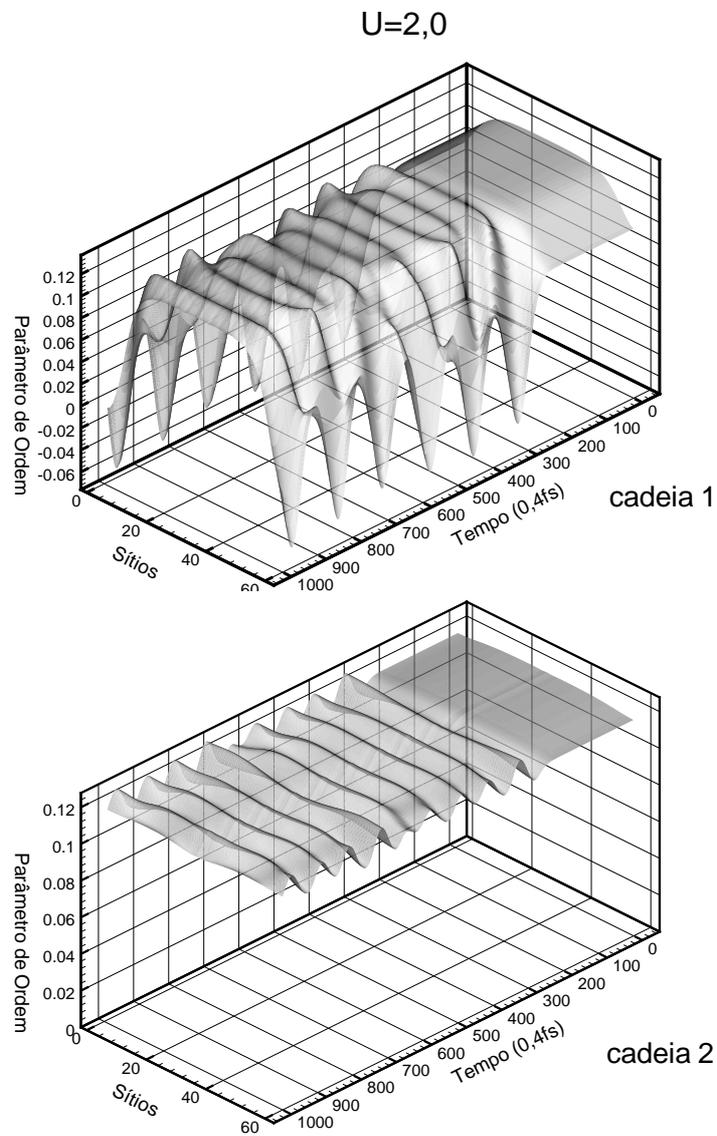


Figura 5.28: Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.27).

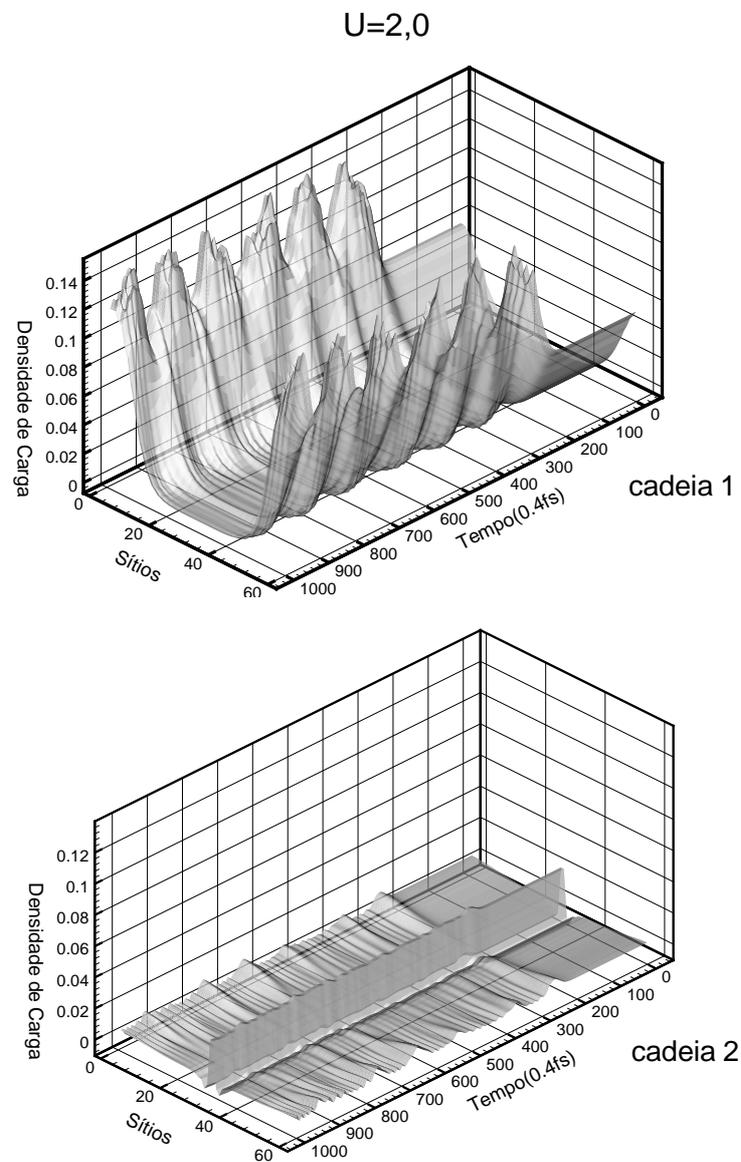
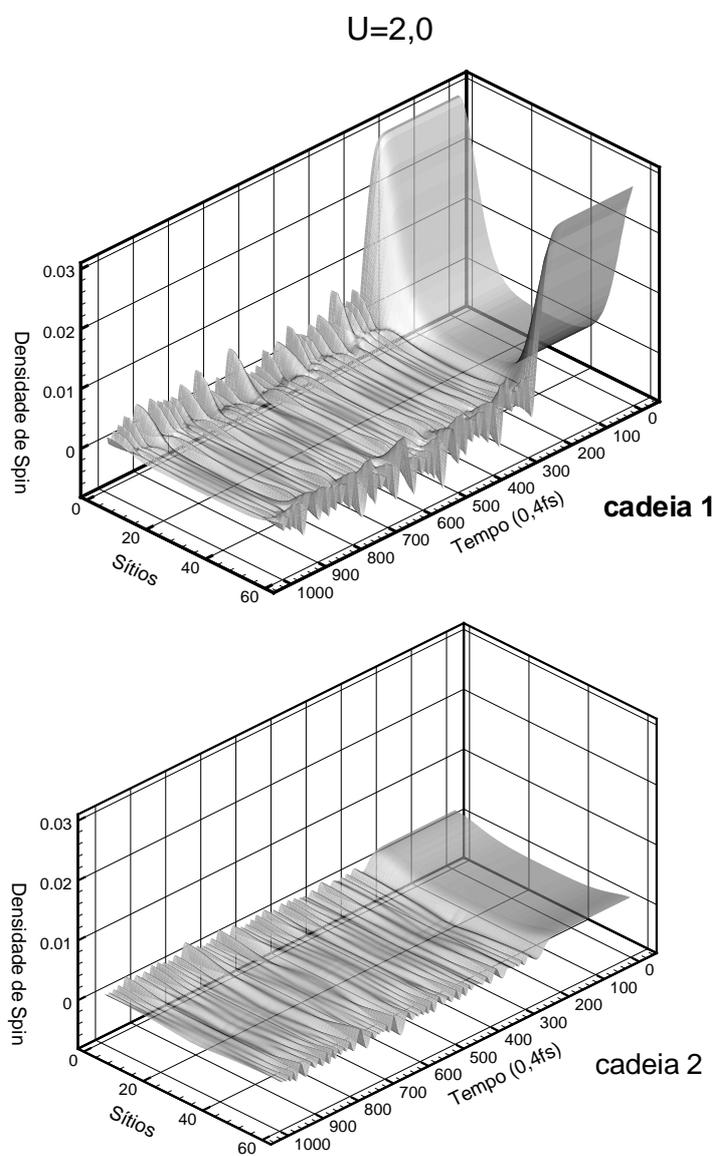


Figura 5.29: Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.27).

Figura 5.30: *Evolução da densidade de spin.*

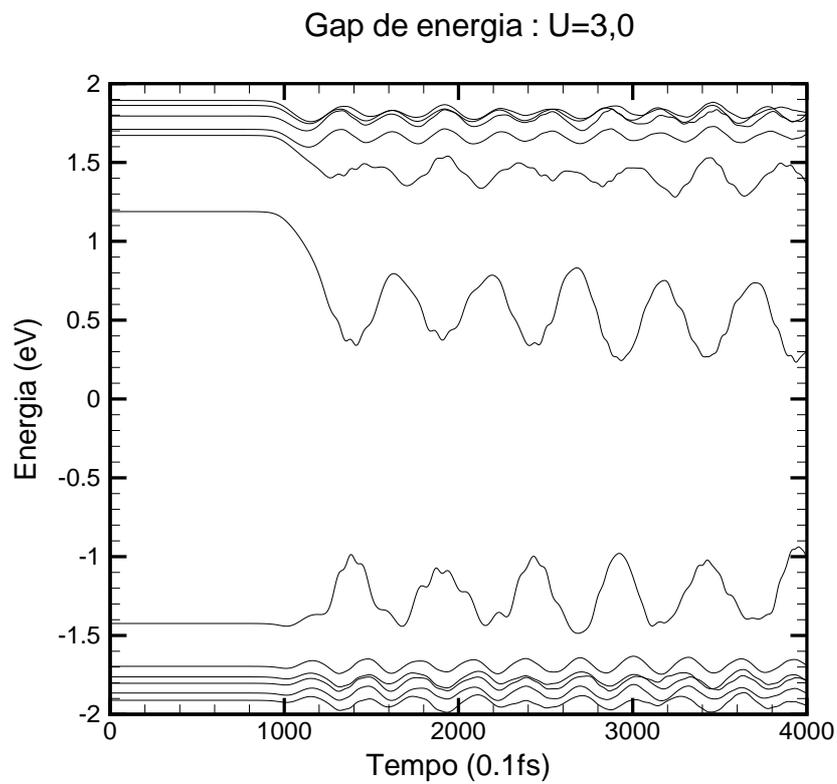


Figura 5.31: Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap no caso de cadeias de interação total.

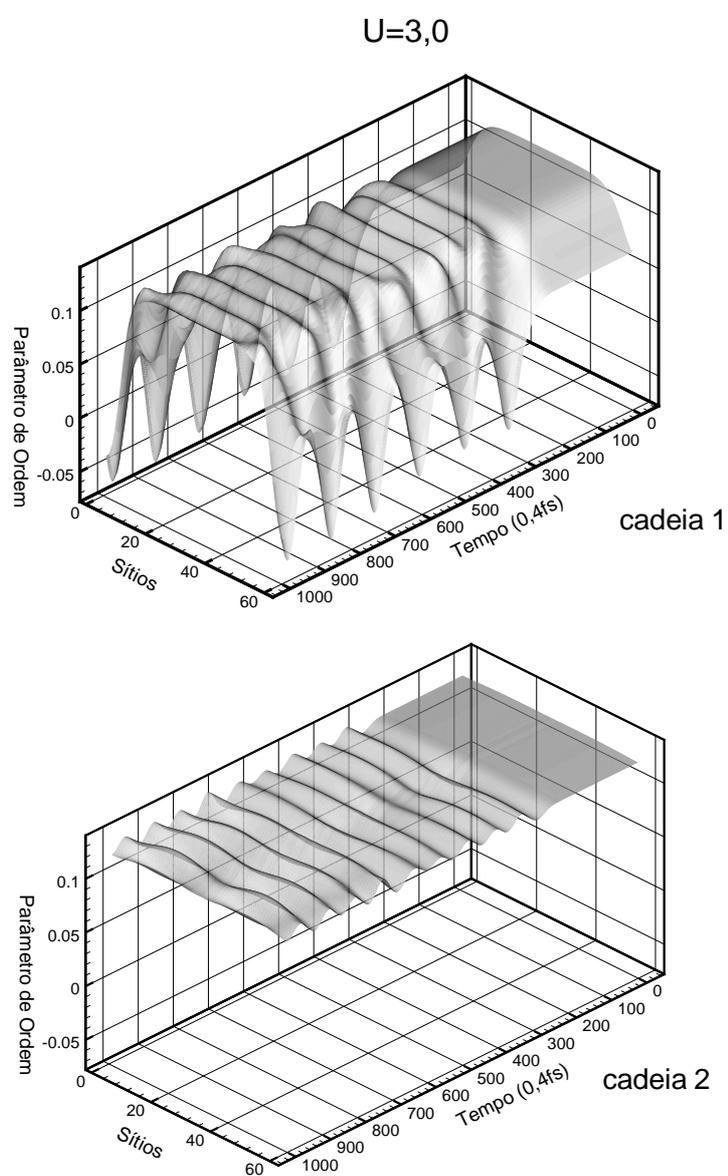


Figura 5.32: Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.31).

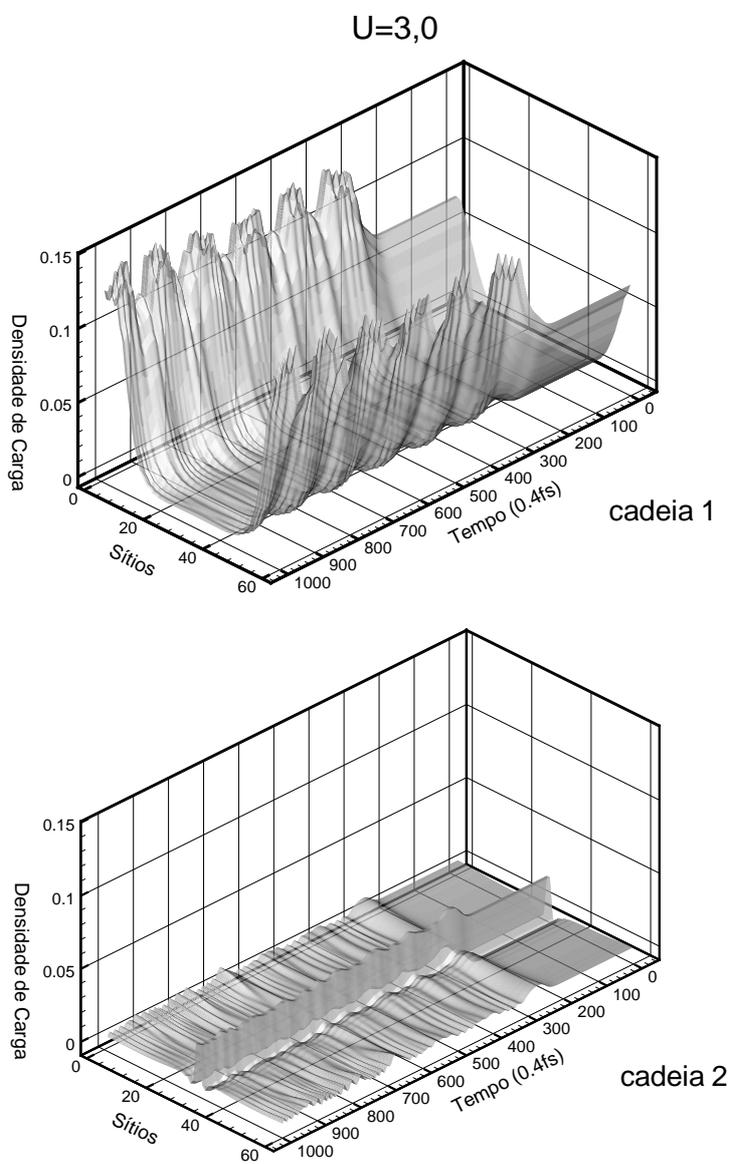


Figura 5.33: Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.31).

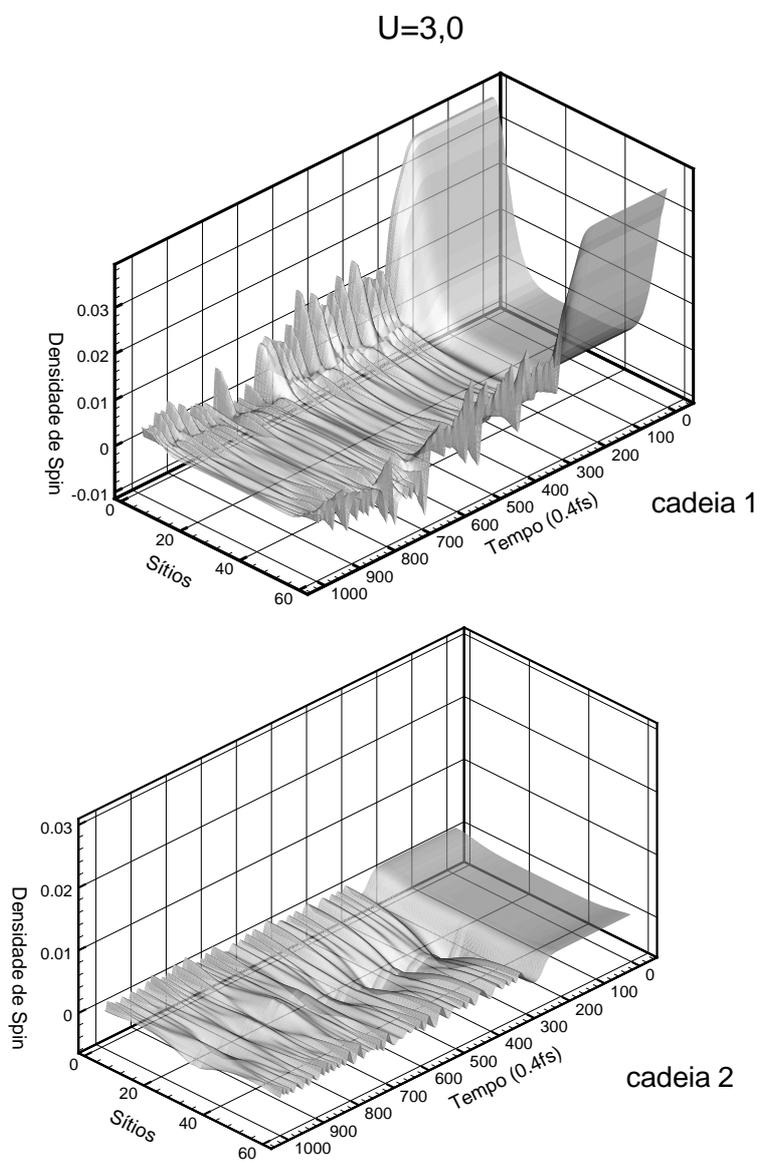


Figura 5.34: Evolução da densidade de spin.

As próximas Figuras (5.35), (5.36), (5.37), (5.38) e (5.39), (5.40), (5.41), (5.42) tratam os casos de forte interação Coulombiana, com $U = 4,0eV$ e $U = 5,0eV$ respectivamente. Neste regime de forte interação Coulombiana não ocorre mais a transição e o pólaron é mais estável que o bipólaron. Repare no pólaron da cadeia 1 (por causa da condição de contorno periódica o sítio 1 e o 61 são os mesmos), e no pólaron que surge na cadeia 2 por volta de $80fs$ realçando mais uma vez a interação entre-cadeias.

Fazendo uma análise, na seqüência das figuras, o que podemos notar é que de um determinado valor de U em diante, em torno do caso para $U = 2,0eV$, nos parece que há uma mudança no diagrama de fase de U e V . Mesmo assim, no geral, o principal efeito, que é a transição de pólaron em bipólaron, foi constatado como dependência da variação de U e V .

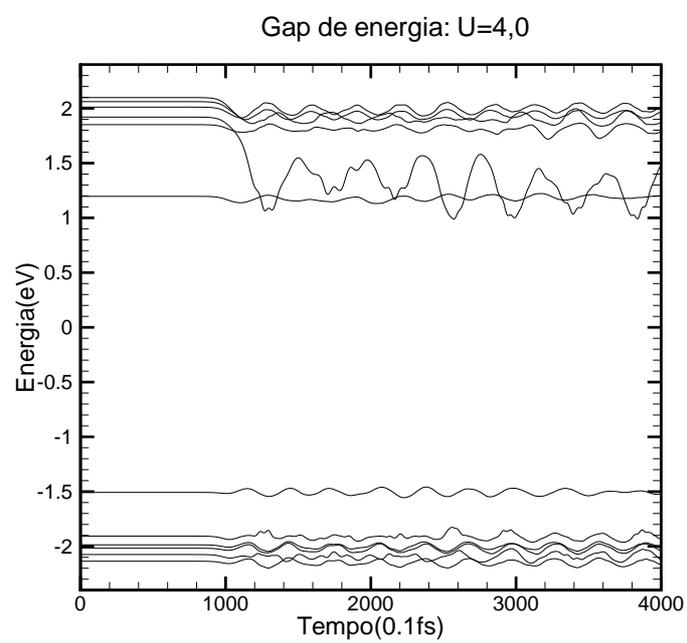


Figura 5.35: Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap no caso de cadeias de interação total com a interação Coulombiana de $U = 4,0\text{eV}$.

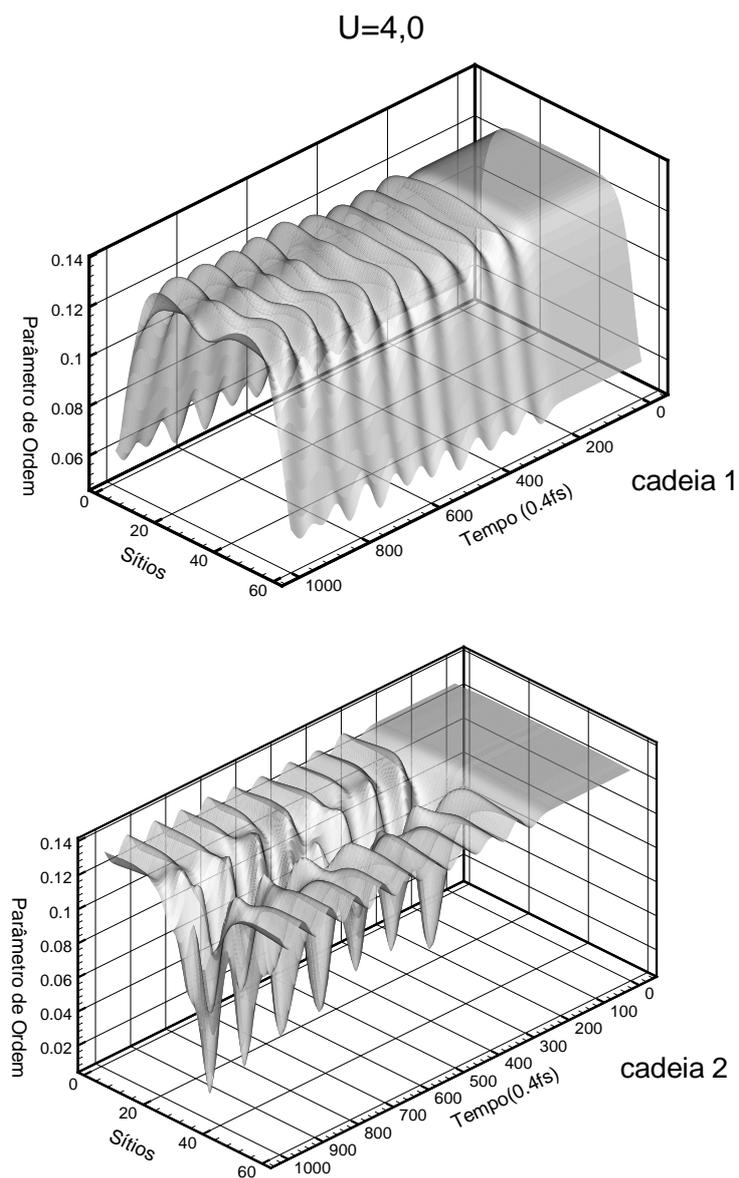


Figura 5.36: Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.35).

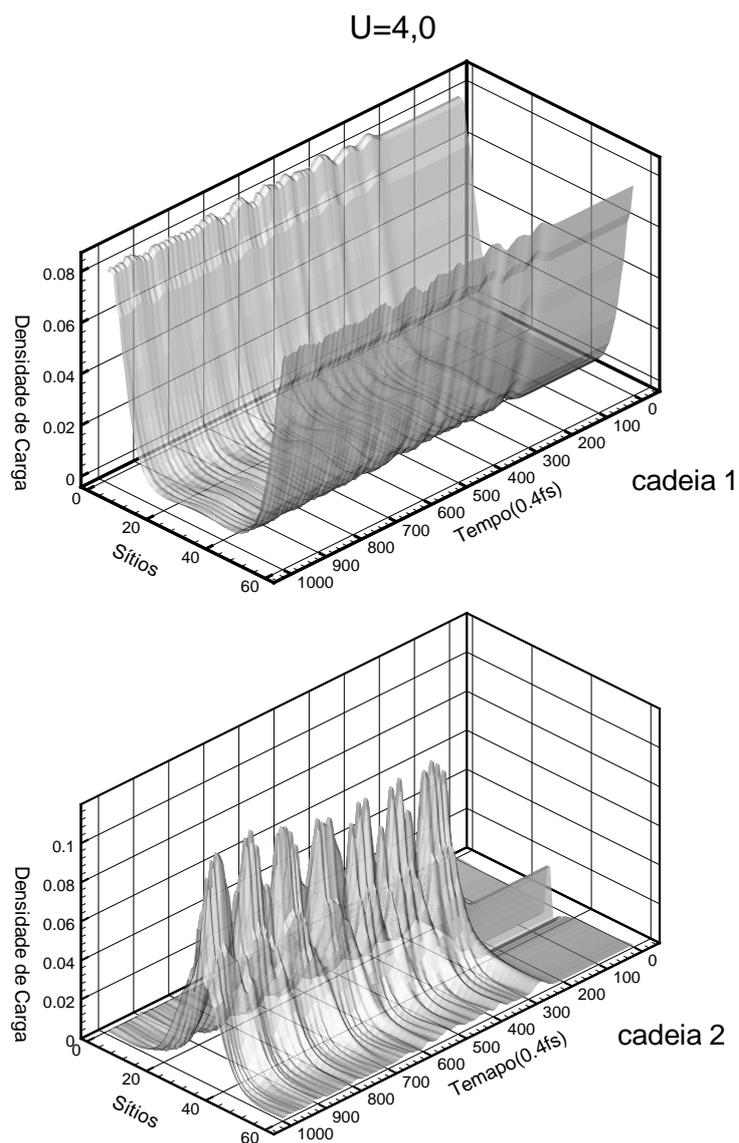


Figura 5.37: Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.35).

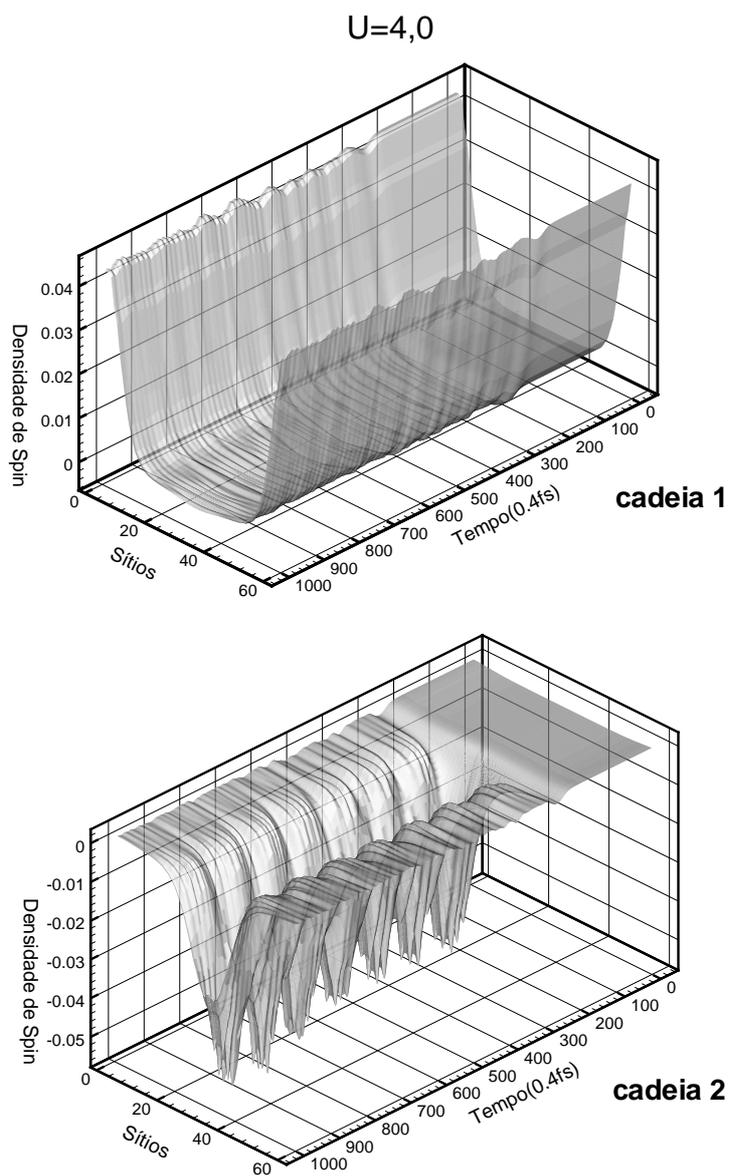


Figura 5.38: Evolução da densidade de spin.

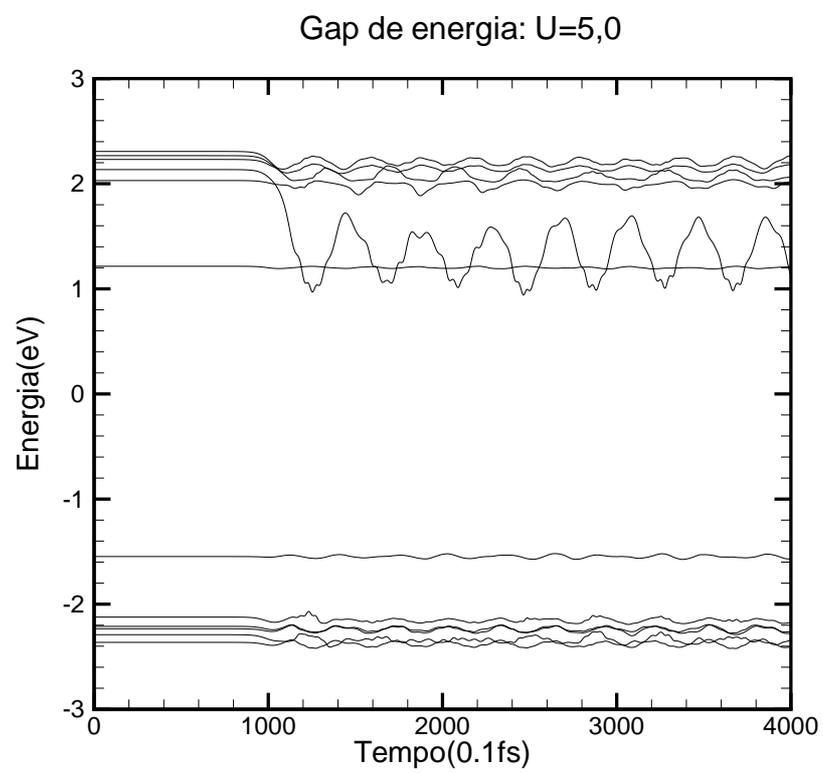


Figura 5.39: Evolução no tempo dos níveis de energia associados com o gap no caso de cadeias de interação total.

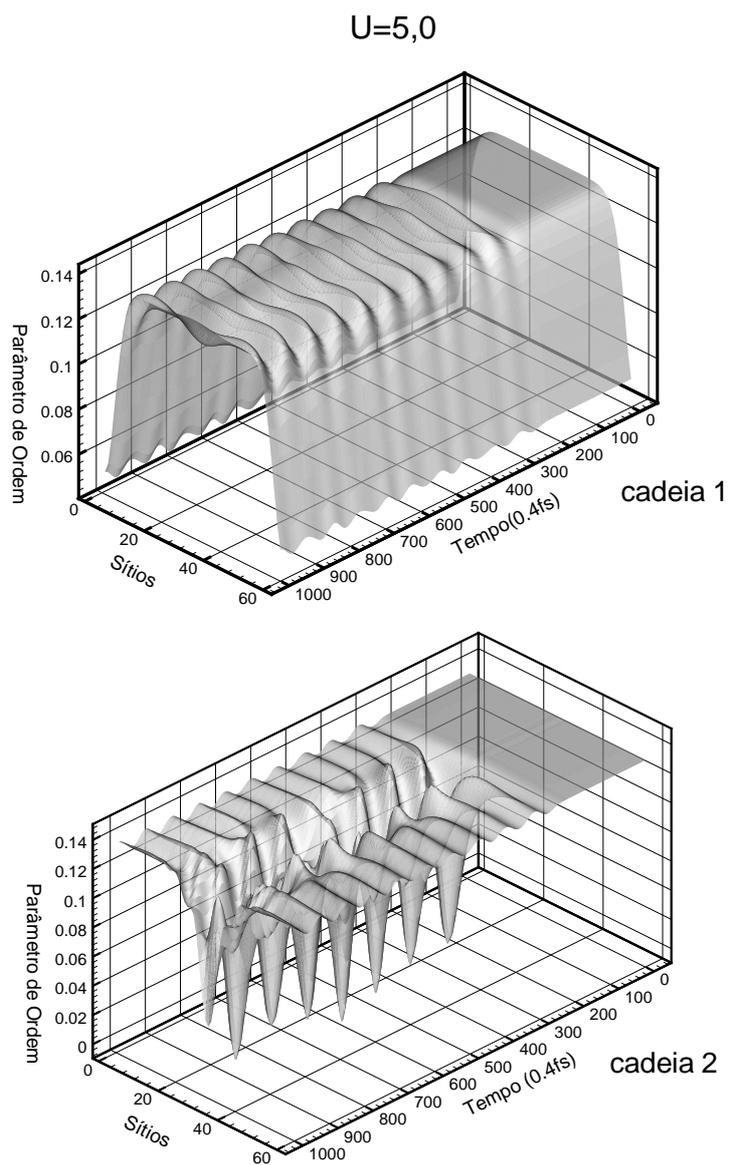


Figura 5.40: Parâmetro de ordem das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.39).

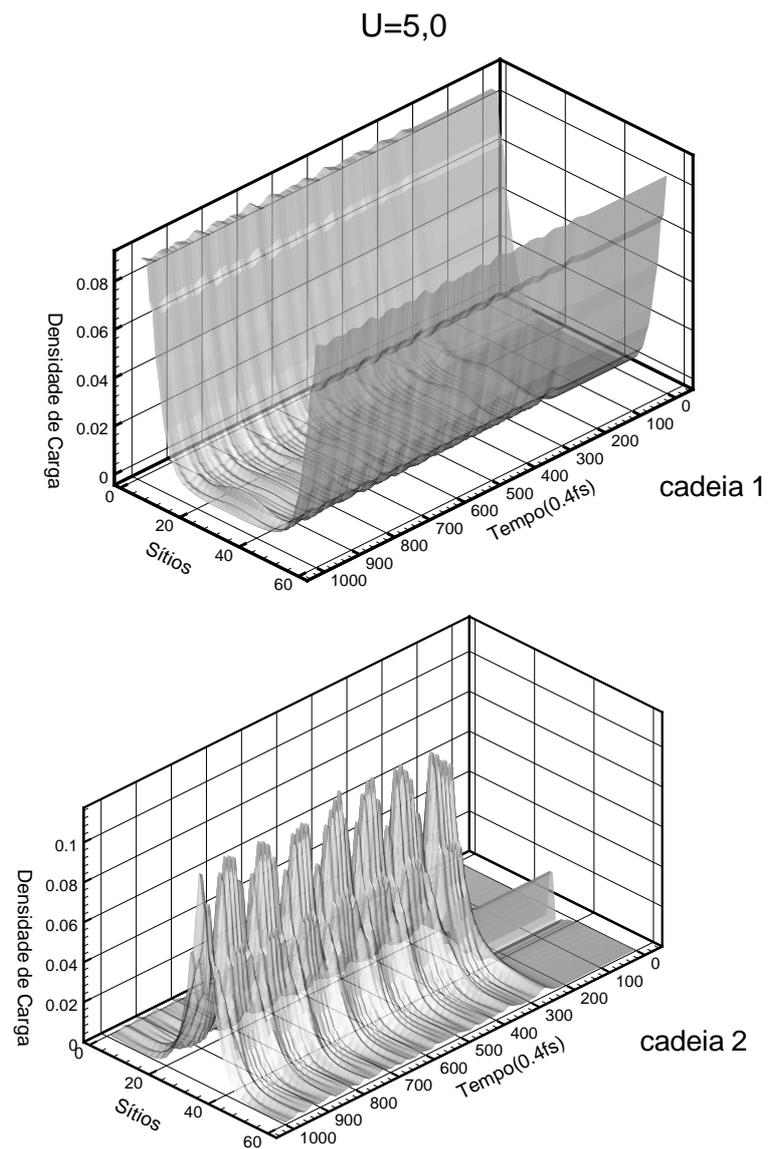
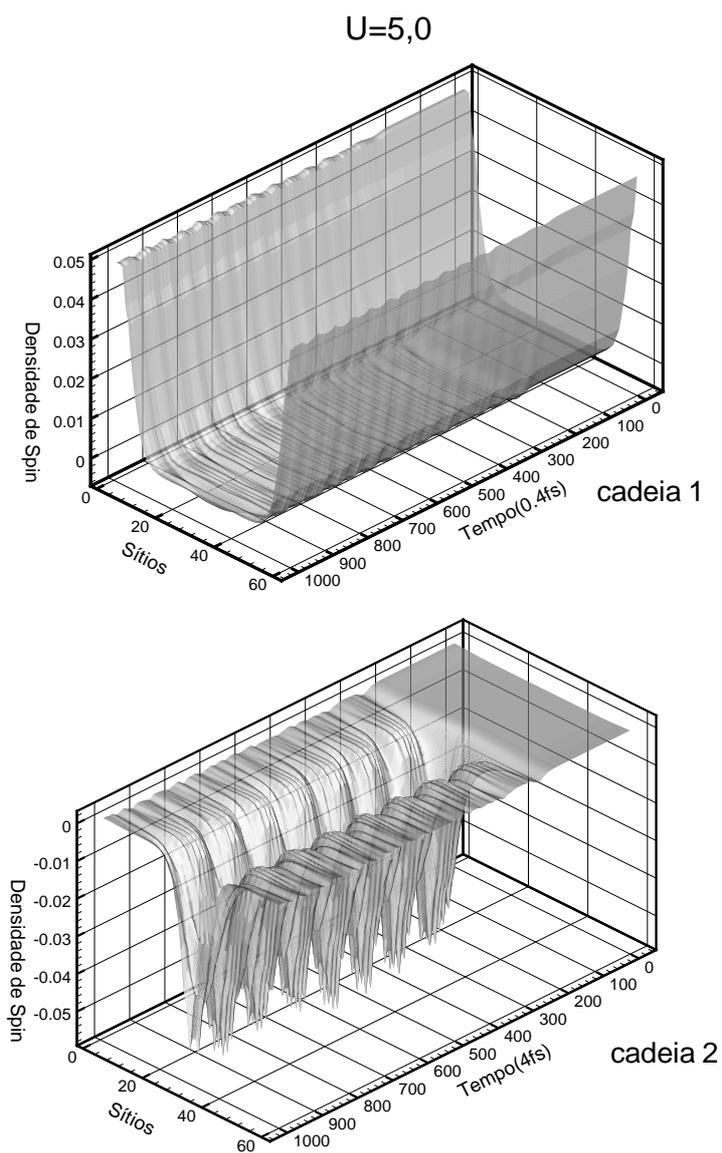


Figura 5.41: Densidade de cargas das cadeias correspondentes a simulação da Fig.(5.39).

Figura 5.42: *Evolução da densidade de spin.*

6

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho investigamos os efeitos da interação entre cadeias na transição de pólarons para bipólarons em duas cadeias poliméricas conjugadas interagindo. Este estudo foi levado a cabo por cálculos numéricos. Usamos o Hamiltoniano tipo SSH modificado considerando um campo elétrico externo, interações Coulombianas, termo de quebra de simetria e interação entre cadeias. O modelo utilizado neste estudo se baseia em uma formulação onde a estrutura eletrônica é tratada de maneira quântica, enquanto que, para a rede, usa-se uma descrição clássica. A configuração inicial é completamente auto-consistente e a evolução no tempo do sistema é feita usando a equação de Schrödinger dentro da aproximação de Hartree-Fock irrestrita e as equações de Euler-Lagrange. O resultado deste modelo é considerado para descrever o comportamento na transição pólaron-bipolaron em polímeros conjugados e em geral captura a essência da física do processo.

Em todas as nossas simulações, foram considerados apenas portadores de cargas positivas. Simulações similares poderiam ser realizadas para pólarons negativos. A motivação para se considerar quasi-partículas positivas está associada a experiências em que a corrente elétrica efetiva em diodos poliméricos é dominada pela presença de buracos.

O Hamiltoniano SSH é um modelo puramente unidimensional. Experimentos de difração de Raio-X mostram, entretanto, um ordenamento tridimensional. Embora a distância entre cadeias ($\sim 4,5\text{\AA}$) seja maior comparada com o comprimento da ligação ($\sim 1,22\text{\AA}$), há efeitos tais como transferência de elétrons entre cadeias, interações Coulombianas, etc, que podem modificar as previsões teóricas. Em particular, de acordo com as simulações usando o nosso modelo, verificamos tais efeitos.

Apresentamos os resultados teóricos que apontam na direção da transição de um único pólaron para bipólaron como o mecanismo que favorece a formação do bipólaron, em acordo com medidas experimentais como espectroscopia de *UV – vis – NIR*, *UPS* e *EELS*. Este mecanismo está também em acordo com resultados prévios em cálculos na dinâmica pólarons e bipólarons onde um par de pólarons não se unem espontaneamente para produzir um bipólaron. Em nossos cálculos, pólarons associados com as impurezas ou às regiões de interação tem preferência para se tornar bipólarons. O outro mecanismo de transição, isto é, os pólarons fundindo-se, foi observado em experimentos somente sob condições excepcionais, onde a amostra foi aquecida acima de $450K$ e logo em seguida resfriada, o que não é uma condição usual de formação de bipólarons. Contudo, devemos apontar que em algumas simulações, em condições iniciais muito especiais, obtemos este

tipo de transição, ou seja, duas cadeias, uma com alta concentração de pólarons e a outra sem nenhum inicialmente, na transição surge na primeira um bipólaron e na segunda, onde não havia nenhum defeito, um pólaron. Portanto, fica claro a importância do termo de interação entre cadeias, senão não haveria o porquê do surgimento do pólaron na cadeia que inicialmente não tinha nenhum.

Nas simulações, uma vez formado bipólarons, estes não mostraram nenhum sinal de dissociação em dois pólarons, permanecendo a excitação não-linear que transporta o excesso de carga na cadeia.

Desde que consideramos diferentes características de intervalos de tempo para a inserção de buracos na cadeia, para simular caminhos diferentes na geração de bipólaron (foto-produção, dopagem química, ou injeção direta de carga), obtemos, respostas diferentes para a rede. Ao remover não-abaticamente o elétron, isto leva a formação de um *breather* associado a um modo de oscilação da cadeia. Além disso, o *breather* interage com o bipólaron recém formado aprisionando-o em torno de sua posição. O aprisionamento de bipólarons por *breathers* tem influência direta na mobilidade dos portadores de carga na cadeia. Avaliamos também o impacto da variação na interação Coulombiana sobre tais excitações. Verificamos que bipólarons são mais estáveis num regime de baixa interação Coulombiana. Regimes de forte interação Coulombiana desestabilizam o bipólaron. Notamos que existe uma interação Coulombiana crítica para a transição pólaron-bipólaron ocorrer na mesma cadeia da impureza atestando que houve transferência de carga entre cadeias. Estes e outros resultados foram publicados ou estão sendo submetidos para publicação.

Baseados em nossas simulações numéricas, sugerimos duas propostas experimentais para melhor entender o mecanismo de transição pólaron-bipólaron. Primeiro, a verificação da presença e quantidade de *breathers* associados com diferentes regimes de transição. Segundo, a mudança na mobilidade dos bipólarons devido ao aprisionamento causado pelos *breathers*.

Embora vários resultados da literatura apontem um caráter essencialmente unidimensional para a transição pólaron-bipólaron, nós mostramos que a interação entre cadeias é fundamental em uma descrição mais precisa do fenômeno. Os efeitos das regiões de interação aumentando a transição bem como pólarons saltando entre cadeias são dependentes desta interação e foram constatados em nossas simulações.

Os resultados obtidos certamente dependem dos parâmetros numéricos usados para o modelo. Mudanças nestes parâmetros provocarão alterações nos resultados associados às excitações. Entretanto, os resultados qualitativos das simulações são bastante robustos e portanto válidos para polímeros conjugados em geral.

Uma amostra real de poliacetileno contém muitos defeitos como ligações cruzadas, segmentos de conjugação curtos, impurezas carregadas, etc. Estes defeitos certamente terão um forte impacto em várias propriedades. A pesquisa neste assunto está ainda em uma fase inicial devido a complexidade do problema em si. Por isso, nos parece que há muito o que fazer para descrevermos melhor os polímeros condutores.

Como perspectivas, estamos neste momento investigando alguns casos que certamente contribuirão para o melhor entendimento dos polímeros condutores: a variação na intensidade da interação entre cadeias e a introdução de uma quebra de simetria entre

as cadeias; o aumento no grau de dopagem e a variação do campo elétrico externo para verificar com que intensidade o bipólaron se liberta do *breather*.

A

Apêndice

A.1 Artigo Publicado Relacionado com a Tese

Referências Bibliográficas

- [1] Janata, J.; Josowicz, M.; *Nat Mater*, **2**, 19 (2003).
- [2] Nielsen, M.A. e Chuang, I. L.; *Quantum Computation and Quantum Information*, Cambridge University Press, New York (2000), pag. 497.
- [3] Xuedong Hu e Das Sarma, S.; *Phys. Rev. A*, **61**: 62301 (2000).
- [4] e Silva, G. M. e Acioli, P. H.; *Synth. Met.*, **87**: 249 (1997).
- [5] Ho, P. K. H.; Thomas, D. S.; et al *Science*, **285**: 233 (1999).
- [6] Friend, R. H.; Gymer, R. W.; et al *Nature*, **397**: 121 (1992).
- [7] Miller, J. S., *Adv. Mat.*, **5**: 691 (1993).
- [8] Feldheim, D., *Nature*, **408**: 45 (2000).
- [9] Garnier, F.; Horowitz, G.; Peng, X. and Fichou, D.; *Adv. Mat.*, **2**: 592 (2000).
- [10] Garnier, F.; Horowitz, G.; Peng, X. and Fichou, D.; *Mol. Eng. 1*, **1**: 131 (1991).
- [11] Burroughes, J.H. et al; *Nature*, **347**: 539 (1990).

- [12] e Silva, G. M. and Acioli, P. H.; *TheoChem*, **464**: 67 (1999).
- [13] Maia, D. J.; De Paoli M. A.; Alves, O. L. et al *Química Nova*, **23**: 204 (2000).
- [14] Pinheiro, C. S. and e Silva, G. M.; *Phys. Rev. B*, **65**: 094304 (2002).
- [15] Pinheiro, C. S. and e Silva, G. M.; *TheoChem*, **394**: 161 (1997).
- [16] e Silva, G. M.; *Phys. Rev. B*, **61**: 10777 (2000).
- [17] Onodera, Y. and Okuno, S.; *J. Phys. Soc. Jpn.* **52**: 2478 (1983).
- [18] Pinheiro, C. S.; Acioli, P. H. and e Silva, G. M.; *TheoChem*, **539**: 55 (2001).
- [19] Kittel, C.; *Introduction to Solid State Physics*, 3rd ed Wiley, New York, 1966
- [20] Peierls, R. E.; *Quantum Theory of Solids*, London, Oxford University Press (1955).
- [21] Schwartz, B.; Hide F.; Anderson, M. R. and Heeger, A. J.; *Chem. Phys. Lett.* **265**, 327 (1997).
- [22] Rothberg, L. J.; Yan M.; Papadimitrakopoulos *et al*; *Synth. Met.* **80**, 41 (1996).
- [23] Samuel, I. D. W.; Rumbles G.; , and Collison, C. J.; *Phys. Rev. B* **52**, 11573 (1995).
- [24] Blatchford, J. W.; Jessen S. W.; Bin, L. B. *et al*; *Phys. Rev. Lett.* **76**, 1513 (1996).
- [25] Lemmer, U.; Heun S.; Mahrt, *et al*; *Chem. Phys. Lett.* **240**, 373 (1995).
- [26] Frolov, S. V. ; Hide F.; Gellermann, W. it et al; *Synth. Met.* **84**, 493 (1997).

- [27] Sariciftci, N. S. ; Smilowitz L.; Heeger, A. J. e Wudl, F.; *Science* **258**, 1474 (1992);
Halls, J. J. M.; Walsh, C.A.; Greenham, N. C. et al; *Nature* **376**, 498 (1995).
- [28] Brazovskii, S. A. and Kirova, N. N.; *Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **33**: 6 (1981). [JETP
Lett. **33**, 4 (1981)].
- [29] Su, W. P.; Schrieffer, J. R. and Heeger, A. J.; *Phys. Rev. Lett.*, **42**, 1698 (1979).
- [30] Kivelson, S.; *Phys. Rev. Lett.*, **46**, 1344 (1981).
- [31] Conwell, E. M.; Choi, H. Y. and Jeyadev, S.; *Synth. Met.*, **49**, 359 (1992).
- [32] Cik, G.; Sersen, F.; and Dihan, L. D.; *Synth. Met.* **151**, 124 (2005).
- [33] Kaufman, J. H. and Colaneri, N.; *Phys. Rev. Lett.* **53**, 1005 (1984).
- [34] Farias, G. A.; da Costa, W. B. and Peeters, F. M.; *Phys. Rev. B* **54**, 12835 (1996).
- [35] Fernandes, M. R. *et al*; *Thin. Sol. Films* **474** 279 (2005).
- [36] Irlle, S. and Lischka, H.; *J. Chem. Phys.* **107** 3021 (1997).
- [37] Verbist, G.; Peeters, F. M.; and Devreese, J. T.; *Phys. Rev. B* **43** 2712 (1991).
- [38] Terai, A. and Ono Y.; *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 196 (1991).
- [39] Kuwabara, M. and Ono, Y. ; *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 1286 (1991).
- [40] Ono, Y.; Kuwabara, M. and Terai, A. ; *J. Phys. Soc. Jpn.* **60**, 3120 (1991).
- [41] Boudreaux, D. S. and Chance, R. R.; *Phys. Rev. B* **28**, 6927 (1983).

- [42] Wang, C. L.; Su, Z. B. and Martino, F.; *Phys. Rev. B* **33**, 1512, (1985).
- [43] Shimoi, Y. e Abe, S.; *Phys. Rev. B* **50**, 14781 (1994).
- [44] e Silva, G. M. and Terai, A., *Phys. Rev. B* **47**, 12568 (1993).
- [45] Stafström, S. and Chao, K. A.; *Phys. Rev. B* **30**, 2098, (1984).
- [46] Terai, A. and Ono, Y.; *Synth. Met.* **69**, 681 (1995).
- [47] e Silva, G. M.; Acioli, P. H. and Ono, Y.; *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 3881 (1998).
- [48] Ono, Y. and Terai, A.; *J. Phys. Soc. Jpn.* **59**, 2893 (1990).
- [49] Takayama, H.; Lin-Liu, Y.R. and Maki, K.; *Phys. Rev. B* **21**: 2388 (1980).
- [50] Su, W. P.; Schrieffer, J. R. and Heeger, A. J.; *Phys. Rev. B*, **22**, 2099 (1980); **28**, 1138 (E) (1983).
- [51] Shirakawa, H. and Ikeda, S. ; *Polymer J.*, **2**: 231(1971).
- [52] Chiang, C.K.; Fincher, C. R.; Jr; Park, V. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; gau, S. C. and MacDiarmid, A. G.; *Phys. Rev. Lett* **39**, 1098 (1977).
- [53] Naarmann, H. and Theophilou, N.; *Synth. Met.* **22**, 1 (1987).
- [54] MacDiarmid, A. G.; in *Conjugated Polymers and Related Materials: The Interconnection of Chemical and Eletronic Structure* (edited by Salaneck, W. R.; Lundström, I. and Ranby, B.) Oxford Scientific, Oxford, 1993, p. 285.

- [55] Su, W. P.; Schrieffer, J. R. and Heeger, A. J.; Proc. Natl. Acad. Sci. USA **77**, 5626 (1980).
- [56] Johansson, A.; Stafström, S.; *Phys. Rev. Lett.* **86**, 3602 (2001).
- [57] Fincher, C. R. Jr.; Chen, C.E.; Heeger, A.J.; MacDiarmid, A.J.; Hastings, J. B.; *Phys. Rev. Lett.* **48** 100-104 (1982).
- [58] Roth, S. and Bleier, H.; *Advances in Physics* **36**, 385 (1987).
- [59] Heeger, A. J. and Kivelson, S. *et al*; *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781 (1988).
- [60] Lu, Y.; *Solitons and Polarons in Conducting Polimers* World Scientific Publisher, Singapore (1988).
- [61] Blom, P. W.; Jong, M. J. M. e Vleggaar, J. J. M., *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3308 (1996).
- [62] Moses, D.; Wang, J.; Yu, G.; e Heeger, A. J.; *Phys. Rev. Lett.* **80**, 2685 (1998).
- [63] Lima, M. T. e e Silva, G. M.; *Phys. Rev. B* **74**, 224304 (2006)
- [64] Saxena, A.; Brazovskii, S.; Kirova, N.; Yu, Z. G.; e Bishop, A.R.; *Synth. Met.* **101**, 325 (1999).
- [65] Xie, S. J.; Mei, M.; e Lin, D. L.; *Phys. Rev. B* **50**, 13364 (1994).
- [66] Yao, K. L.; Han, S. E.; e Zhao, L.; *J. Chem. Phys.* **114**, 6437 (2001).
- [67] Steinmüller, D.; Ramsey, M. G. e Netzer F. P.; *Phys. Rev. B* **47**, 13323 (1993).

- [68] Queiroz, J. R. de Oliveira; e e Silva G. M.; , *Lecture Notes in Computer Science* **4488**, 304 (2007).