

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA

Dissertação de Mestrado

**EFEITOS DE TEMPERATURA SOBRE A  
ESTABILIDADE DE QUASI-PARTÍCULAS EM  
POLÍMEROS CONDUTORES**

LUIZ ANTÔNIO RIBEIRO JUNIOR

**Orientador:**

GERALDO MAGELA E SILVA

**Co-orientador:**

PEDRO HENRIQUE DE OLIVEIRA NETO

Brasília, 7 de março de 2012


**“Efeitos de Temperatura sobre a estabilidade de Quasi-  
Partículas em Polímeros Condutores”**

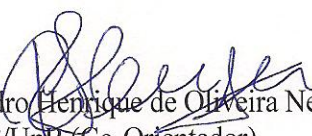
Por

**Luiz Antônio Ribeiro Junior**

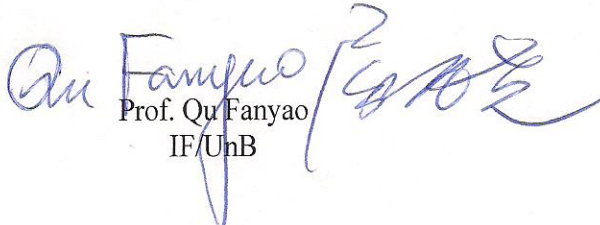
Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em Física.

Aprovada por:

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

  
Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto  
IF/UnB (Co-Orientador)

  
Prof. Demétrio Antonio da Silva Filho  
IF/UnB

  
Prof. Qu Fanyao  
IF/UnB

Prof. Dr. Ademir Eugênio de Santana  
Coordenador de Pós-Graduação  
Instituto de Física

“Segundo um velho ditado, é melhor viajar com esperança do que chegar. Nossa busca pela descoberta alimenta nossa criatividade, em todos os campos, não apenas na ciência. Se chegássemos ao fim da linha o espírito humano definharia e morreria.”

*Stephen Hawking*

## Agradecimentos

Devo, não só este trabalho, mas tudo o que sou aos meus pais Luiz Antônio e Zilda que com muito carinho e sabedoria guiam meus passos até hoje. Agradeço a minha esposa Bárbara, fonte de amor e estímulo, por estar sempre ao meu lado em todas as jornadas. Aos meus filhos Lucas Gabriel, Luiz Eduardo e Luíza Beatriz por me fazerem uma pessoa melhor com seus sorrisos. Aos meus tios Fábio e Zenilda por todo amor e incentivo. Me sinto honrado em poder fazer parte da vida de vocês.

Agradeço ao meu irmão Luiz Henrique e ao meu primo Danilo por toda amizade compartilhada ao longo dos anos. Aos meus tios Vagner e Eliane pelo exemplo de caráter e companheirismo e, também, aos meus tios Cleuber e Jose e ao meu grande amigo Andrei por fazerem parte da minha vida. A minha avó Maria por todas as orações em que estive incluído. A minha sogra Rosa pela compreensão e carinho em todos os momentos. Não existe um só dia em que eu não pense em orgulhá-los.

Agradeço aos professores Geraldo Magela e Pedro Henrique por toda competência e amizade empregadas na tarefa de me orientar nesse trabalho. Aos professores e amigos Ricardo Gargano, Luiz Roncaratti e Wiliam por toda ajuda e incentivo. Aos professores Demétrio Filho e Fellipe Beakline pelas prazerosas horas de trabalho. Aos professores Marco César, Carlos Galvão, Paulo Brito, Paulo Henrique, Araken Wernek, Armando Maroja, Ademir Santana, Tarcísio Marciano e Cássio Laranjeiras pela formação: pessoas que tenho como exemplo de excelentes profissionais.

Aos grandes amigos Marcelo, Makswel, Rafael, Bruno, Leonardo, Leander, Jeferson, Luciano, Henrique e Giovanni por todo companheirismo incondicional e pelos momentos de descontração. Aos colegas do instituto Daniel, Bruno & Natália, Marcos “Gaúcho”, Igo, Erinaldo, Edson, Jonatan, Fábio, Ednardo, Marcos “Mentira” e Evandro pelas conversas prazerosas e por toda ajuda. O que mais me impressiona em todos é que vocês sempre se mostram melhores do que eu poderia imaginar.

Aos funcionários do instituto Will, Luiz, Iriode, Sandra e Thales por todo apoio. E finalmente, a CAPES e ao CNPq pelo apoio financeiro deste trabalho.



## Resumo

O grande potencial dos polímeros condutores no desenvolvimento de novas tecnologias para dispositivos optoeletrônicos vem atraindo, de forma crescente, o interesse da comunidade científica nos últimos anos. As aplicações desses materiais incluem diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs), transistores de filme fino (OT-FETs), fotodiodos e fotovoltaicos orgânicos (OPVs). Em especial, os fotovoltaicos orgânicos são muito atrativos por apresentarem vantagens como condutividade controlada, alta maleabilidade e baixo custo de produção. O transporte de carga nesses materiais tem sido identificado como um processo importante em todas as aplicações e a estabilidade dos portadores de carga está diretamente relacionada com a performance do dispositivo. Um dos desafios significativos na ciência desses materiais é a caracterização do efeito da temperatura sobre o transporte de carga. Com isso, entender efeitos da temperatura sobre a estabilidade dos portadores de carga é fundamental para o desenvolvimento da ciência e tecnologia dos polímeros condutores. Neste trabalho, a estabilidade dos portadores de carga em polímeros conjugados foi investigada numericamente, sob diferentes regimes de temperatura e campos elétricos externos. Nas simulações foram utilizados os portadores de carga mais comuns nesses materiais: o sóliton, o pólaron e o bipólaron. O objetivo principal é investigar a estabilidade desses portadores em cadeias de poliacetileno sob a forma de seus isômeros *trans* e *cis*. Para isso, uma versão modificada do modelo Su-Schrieffer-Heeger (SSH) foi utilizada para incluir efeitos de campo elétrico externo e o termo de quebra de simetria de Brazoviskii-Kirova. Os resultados obtidos nas simulações sugerem que a estabilidade dos portadores de carga diminui devido ao aumento da temperatura. Também foi analisada a dinâmica dos portadores de carga quando os efeitos de temperatura foram levados em consideração.

# Abstract

The great potential of conducting polymers to the development of new optoelectronic devices has attracted the interest of the scientific community in recent years. The applications of these materials include organic light emitting diodes (OLEDs), thin film transistors (OTFETs), organic photodiodes and photovoltaics (OPVs). Especially, organic photovoltaics are attractive because they have advantages such as controlled conductivity, high flexibility and low cost of production. The charge transport in these materials have been identified as an important process in all applications and the charge carriers stability has been shown to be directly related to device performance. One of the significant challenges in the science of these materials is the characterization of the temperature effects on charge transport. Thus, understanding the temperature effects on the stability of the charge carriers is crucial for the development of science and technology of conducting polymers. In this work, the stability of charge carriers in conjugated polymers was numerically investigated under different temperature regimes and external electric fields. In the simulations, the most common charge carriers in these materials were simulated: solitons, polarons and bipolarons. The main objective is investigate the stability of these charge carriers in polyacetylene chains on both isomers *trans* and *cis*. For this, a modified version of the SSH model was used to include external electric field effects and the Brazoviskii-Kirova symmetry breaking term. The simulation results suggest that the charge carriers stability decreases due to the increase in the temperature. It was also analyzed the charge carriers dynamics when the temperature effects were taken into account.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
1.1	A Descoberta dos Polímeros Condutores . . . . .	1
1.2	O Poliacetileno . . . . .	3
1.3	Portadores de Carga: Sólitons, Pólarons e Bipólarons . . . . .	5
1.4	Estabilidade e Efeitos de Temperatura . . . . .	11
<b>2</b>	<b>Modelamento Teórico</b>	<b>14</b>
2.1	O Problema de Muitos Corpos . . . . .	14
2.2	Anti-simetria da Função de Onda e os Determinantes de Slater . . . .	16
2.3	Segunda Quantização . . . . .	20
2.4	A Aproximação de Tight-Binbing e a Invariância Translacional . . . .	23
2.5	A Equação de Langevin . . . . .	27
<b>3</b>	<b>O Modelo Su-Scherieffer-Heeger (SSH)</b>	<b>31</b>
3.1	O Hamiltoniano SSH . . . . .	31
3.2	A Cadeia Dimerizada . . . . .	35
3.3	Inclusão do Campo Elétrico e o Termo de Quebra de Simetria . . . .	40
3.4	Dinâmica Molecular: As Equações de Movimento . . . . .	41
3.5	A Inclusão da Temperatura . . . . .	44
<b>4</b>	<b>Efeitos térmicos sobre a Estabilidade de Quasi-Partículas</b>	<b>46</b>
4.1	Parâmetros Utilizados nas Simulações . . . . .	47

4.2	Implementação do Campo Elétrico e da Temperatura . . . . .	48
4.3	Estabilidade de Quasi-Partículas em Simetria Trans . . . . .	50
4.3.1	Sóliton Carregado . . . . .	50
4.3.2	Pólaron . . . . .	58
4.4	Estabilidade de Quasi-Partículas em Simetria Cis . . . . .	64
4.4.1	Pólarons . . . . .	65
4.4.2	Bipólarons . . . . .	69
<b>5</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>74</b>
	<b>Referências</b>	<b>81</b>
	<b>Apêndice A</b>	<b>91</b>

# Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática da configuração de equilíbrio do <i>trans</i> -Poliacetileno . . . . .	4
1.2	Representação esquemática da configuração de equilíbrio do <i>cis</i> -Poliacetileno . . . . .	5
1.3	Exemplos de polímeros conjugados . . . . .	6
1.4	As duas diferentes disposições de uma cadeia de <i>trans</i> -poliacetileno. . . . .	7
1.5	Estrutura de bandas de energia associadas a presença de sólitons . . . . .	8
1.6	Estrutura de bandas de energia associadas a presença de pólarons . . . . .	9
1.7	Estrutura de bandas de energia associadas a presença de bipólarons . . . . .	10
2.1	Sistema de coordenadas moleculares para o problema de muitos corpos. . . . .	15
2.2	Representação do potencial periódico da cadeia com uma barreira de potencial finita entre os sítios (a). Em (b) esta representado o potencial periódico da cadeia com uma barreira de potencial infinita entre os sítios. . . . .	24
3.1	Coordenada de deslocamento: Estrutura dimerizada do poliacetileno. . . . .	32
3.2	Integral de ressonância e sua aproximação em primeira ordem e torno de um ponto de dimerização nulo. . . . .	34
3.3	Energia total de uma cadeia de poliacetileno dimerizada: energia do grupo <i>CH</i> em função da coordenada <i>u</i> . Note os dois mínimos associados à quebra espontânea de simetria e o estado fundamental duplamente degenerado. . . . .	39

4.1	Todos os valores de campo elétrico simulado ligados de maneira adiabática. . . . .	50
4.2	(a) Parâmetro de ordem para o comprimento de ligação e (b) parâmetro de ordem para a densidade de carga de um sóliton carregado. . . . .	51
4.3	Evolução temporal para $\bar{y}_n$ de um sóliton carregado para (a) 0K (b) 50K e (c) 300K. . . . .	53
4.4	Evolução temporal da densidade de carga de um sóliton. . . . .	54
4.5	Evolução temporal dos níveis de energia para (a) 0K e (b) 300K. . . . .	55
4.6	Trajetória do sóliton para (a) $3,9mV/\text{Å}$ e (b) $1,95mV/\text{Å}$ . . . . .	56
4.7	Velocidade média do sóliton (a) em função da temperatura e (b) em função do campo elétrico. . . . .	57
4.8	(a) Parâmetro de ordem para o comprimento de ligação e (b) parâmetro de ordem para a densidade de carga de um polaron carregado. . . . .	59
4.9	Evolução temporal para $\bar{y}_n$ de um pólaron para (a) 0K e (b) 100K. . . . .	60
4.10	Evolução temporal da densidade de carga para o pólaron. . . . .	60
4.11	Evolução temporal dos níveis de energia para (a) 0K e (b) 200K. . . . .	61
4.12	Trajetória do pólaron para (a) $1,3mV/\text{Å}$ e (b) $2,6mV/\text{Å}$ . . . . .	63
4.13	Velocidade média do pólaron em simetria <i>trans</i> (a) em função da temperatura e (b) em função do campo elétrico. . . . .	64
4.14	(a) Evolução temporal da densidade de carga para o pólaron. (b) Evolução temporal dos níveis de energia. . . . .	66
4.15	Trajetória do pólaron em simetria <i>cis</i> para (a) $1,3mV/\text{Å}$ e (b) $2,6mV/\text{Å}$ . . . . .	67
4.16	Velocidade média do pólaron em simetria <i>cis</i> (a) em função da temperatura e (b) em função do campo elétrico. . . . .	68
4.17	(a) Parâmetro de ordem para o comprimento de ligação e (b) parâmetro de ordem para a densidade de carga de um bipolaron. . . . .	69
4.18	Evolução temporal para $\bar{y}_n$ de um bipólaron para (a) 0K e (b) 300K. . . . .	70
4.19	Evolução temporal da densidade de carga de um bipólaron a temperatura 300K. . . . .	71

4.20	Evolução temporal dos níveis de energia de uma cadeia de <i>cis</i> -poliacetileno contendo um bipólaron a temperatura $300K$ . . . . .	71
4.21	Trajectoria do bipólaron em simetria para (a) $1,95mV/\text{Å}$ e (b) $3,9mV/\text{Å}$ . . . . .	72
4.22	Velocidade média do bipólaron (a) em função da temperatura e (b) em função do campo elétrico. . . . .	73

# Capítulo 1

## Introdução

Neste capítulo é apresentado um breve histórico sobre a descoberta dos polímeros condutores. Particularmente, caracteriza-se o objeto de estudo deste trabalho: o Poliacetileno. Além disso, para a compreensão da condutividade em polímeros conjugados, é fornecida uma visão geral sobre os portadores de carga nesses materiais. Finalmente, justifica-se a necessidade de inclusão da temperatura para a análise da estabilidade de portadores de carga nesses sistemas.

### 1.1 A Descoberta dos Polímeros Condutores

Durante a década de 1970, a hipótese de que alguns compostos orgânicos poderiam ser caracterizados como supercondutores venho à tona. Até esse momento os compostos orgânicos, formados essencialmente por átomos de carbono e hidrogênio, eram exemplos típicos de materiais isolantes. As pesquisas com relação a ciência e tecnologia desses materiais cresceram rapidamente a partir desse momento. Dois fatores foram determinantes para esse crescimento. O primeiro foi o grande interesse tecnológico, pois os polímeros condutores materiais poderiam substituir os metais em sistemas de condução de eletricidade. Além disso, pelo fato de os compostos orgânicos serem formados basicamente por dois dos elementos mais abundantes da natureza, o valor econômico desses materiais adquire grande importância nos



processos de fabricação de dispositivos eletrônicos.

O primeiro composto orgânico doador de elétrons, o tetratiofulvaleno (TTF), foi sintetizado pela primeira vez por Fred Wudl na década 1960 [1]. Até então, as amostras obtidas não eram de boa qualidade. Apenas com o advento dos catalizadores de Ziegler-Natta, desenvolvidos na mesma década, é que as amostras obtidas passaram a ter qualidade elevada. Esses catalizadores eram formados por metais de transição com a propriedade de acelerar alguns tipos de reação de polimerização ao orientarem convenientemente as moléculas que se agregam a cadeia polimérica. Com isso, a partir da década de 70, a condutividade orgânica começou a atrair a atenção da comunidade científica.

Em 1973, vários grupos de pesquisa obtiveram simultaneamente um cristal orgânico de alta condutividade combinando o TTF com o tetracianoquinodimetano (TCNQ) [1], uma molécula orgânica aceitadora de elétrons. O cristal obtido possuía modelo de condutividade unidimensional pelo fato das moléculas de TTF e TCNQ possuírem geometria plana, dispondo-se no cristal em colunas alternadas e paralelas. Assim, a interação entre as colunas ocorre pela transferência de elétrons entre as moléculas de cada par de TTF e TCNQ. A condutividade então é dita unidimensional por ser muito maior ao longo do eixo das colunas do que nas direções perpendiculares. Outros cristais orgânicos foram então obtidos pela combinação de moléculas doadoras e aceitadoras apresentando estrutura de condução unidimensional. Esses materiais passaram a formar uma classe de condutores orgânicos que recebeu o nome de *cristais condutores por transferência de carga*.

Com a descoberta da condutividade nos cristais de transferência de carga, vários estudos foram feitos acerca desses materiais com o objetivo de compreender os mecanismos de condução, além de se obter uma nova classe de condutores orgânicos. No ano de 1971, o grupo de professor Hideki Shirakawa sintetizou o Poliacetileno  $(CH)_x$  a partir de um gás de acetileno  $(CH)_x$  [2, 3]. Na busca pela síntese desse material, em um experimento, foi adicionado acidentalmente 1000 vezes mais catalizador do que o necessário para produzir o poliacetileno. Com isso, foi obtido

---

um filme metálico brilhante, mas com elasticidade parecida com uma folha fina de plástico. Os trabalhos de Shirakawa levaram a uma nova geração de polímeros condutores, conhecidos como polímeros conjugados [4, 5]. Posteriormente Shirakawa e os professores Alan G. MacDiarmid e Alan J. Heeger, realizaram estudos sobre a condutividade dos filmes de poliacetileno aumentando a mesma significativamente por dopagem com iodo [6]. Devido as descobertas realizadas e avanços obtidos no campo dos polímeros condutores estes professores foram laureados com o Prêmio Nobel de Química no ano 2000.

## 1.2 O Poliacetileno

O poliacetileno é o mais simples polímeros conjugados com estrutura linear, sendo formado por uma longa cadeia de átomos de carbono. Entende-se por conjugação a alternância entre ligações duplas e simples entre os átomos de carbono que constituem a cadeia principal. Cada carbono faz uma ligação com um átomo de hidrogênio, além de ser ligado lateralmente a dois outros átomos de carbono em um arranjo tipicamente linear [7, 8].

Durante as décadas de 30 e 40, este polímero foi tema de várias discussões teóricas controversas no que diz respeito a função desempenhada pelos elétrons  $\pi$ . Por um lado, considerava-se que, por razões de simetria, se a cadeia polimérica fosse conjugada, haveria uma separação entre o último estado eletrônico ocupado e o primeiro vazio. Com isso, o material teria propriedades semicondutoras [8]. Pensava-se também que, se a nuvem eletrônica fosse deslocalizada por todo sistema, os comprimentos de ligações tenderiam a possuir o mesmo tamanho. Assim, a simetria do sistema levaria a uma configuração de estrutura de bandas equivalente a dos metais, isto é, com a única banda resultante semipreenchida.

Do ponto de vista teórico, a controvérsia se resolveu com a compreensão de que, devido sua estrutura polimérica, o poliacetileno teria propriedades unidimensionais, estando sujeito então ao teorema enunciado em 1953 por Rudolph Peierls

[9]: *qualquer condutor unidimensional é instável, sujeito a transformações estruturais que podem torná-lo semicondutor*. Portanto, este teorema favoreceu o ponto de vista que defendia a cadeia polimérica conjugada como estrutura mais estável, como mostrado na Figura 1.1. Nesta estrutura o poliacetileno acopla-se fracamente com a cadeia vizinha. Como consequência, o material resultante é flexível. A conjugação produz distâncias diferentes entre os grupos  $CH$ , os carbonos unidos por ligações do tipo  $\pi$  estão a uma distância menor entre eles do que aqueles unidos por ligações do tipo  $\sigma$ . Esse processo recebe o nome de dimerização.

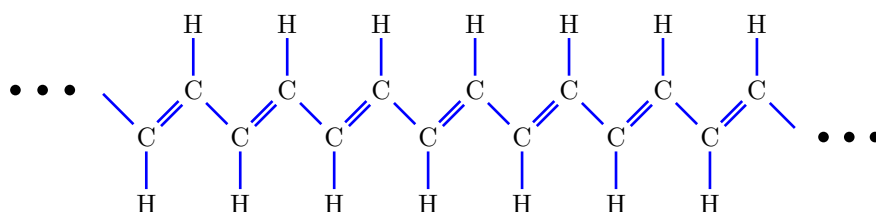


Figura 1.1: **Representação esquemática da configuração de equilíbrio do *trans*-Poliacetileno**

Resultados experimentais mostraram a existência de dois isômeros para o poliacetileno: o isômeros *trans*, mais estável sob o ponto de vista termodinâmico, figura 1.1, e o isômero *cis*, representado na figura 1.2 [10–12]. Em ambas configurações os experimentos mostraram a existência de elétrons desemparelhados, cuja mobilidade era maior no isômero *trans*. Além disso, amostras do isômero *trans* apresentaram condutividade comparada a níveis metálicos, quando eram expostas a altas concentrações de dopantes. Já amostras do isômeros *cis*, para concentrações iguais de dopantes, apresentavam condutividade bem mais baixa. Nesses experimentos descobriu-se também que o processo de dopagem era reversível, isto é, a amostra de poliacetileno readquiria as propriedades originais com a diminuição da concentração de impurezas. Isso permitiu que o grau de condutividade da amostra fosse controlado precisamente.

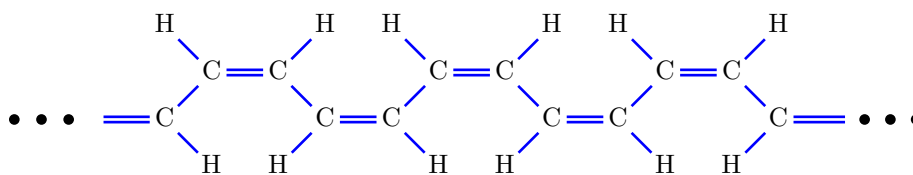


Figura 1.2: **Representação esquemática da configuração de equilíbrio do *cis*-Poliacetileno**

Após a obtenção do poliacetileno pelo grupo do professor Shirakawa, diversos polímeros condutores orgânicos, com estruturas mais complexas, foram sintetizados. Porém, uma característica era comum a todos: havia alternância entre as ligações simples e duplas, isto é, estas estruturas mais complexas também eram polímeros condutores conjugados. Alguns exemplos desses compostos estão representados na figura 1.3.

### 1.3 Portadores de Carga: Sólitons, Pólarons e Bipólarons

Devido a diversidade de resultados experimentais, com relação a condutividade em polímeros conjugados, surgiu a necessidade de propor mecanismos de condução diferentes daqueles utilizados para caracterizar este fenômeno nos metais. Em 1979 os grupos de pesquisa dos professores Rice e Su e de Schrieffer e Heeger, propuseram independentemente um novo modelo para o mecanismo de condução em polímeros orgânicos, conhecido como modelo SSH [13, 14]. Neste modelo o condutor orgânico é constituído de cadeias finitas, tornando-se natural a possibilidade de ocorrência de defeitos topológicos no processo de polimerização, isto é, estes defeitos estruturais poderiam ser criados por processos de dopagem ou fotoexcitação, formando radicais. Tais defeitos alteram o perfil de dimerização da cadeia polimérica gerando formas específicas configuração dos grupos  $CH$ . A alta condutividade dos polímeros conjugados se deve a presença desses defeitos na cadeia. Quando a cadeia é sujeita a campos elétricos externos, se o defeito possuir carga, o mesmo movimentar-se ao longo dela. Com isso, estes defeitos comportam-se como portadores de carga

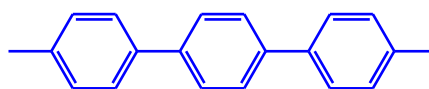
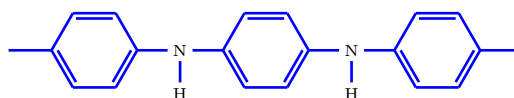
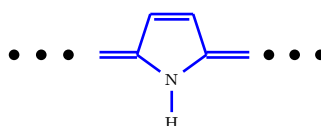
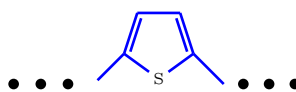
*Polifenileno**Polianilina**Polipirrol**Politiofeno*

Figura 1.3: Exemplos de polímeros conjugados

convencionais. Por essa razão recebem o nome de quasi-partículas.

Na década de 60 já eram reconhecidos outros estados eletrônicos além do usual estado ligado elétron-buraco. Essas excitações não lineares estariam presentes em condutores dimerizados e seriam eventualmente constituídas de uma parede de domínio separando as regiões de diferentes padrões de ligação, recebendo o nome de “*misfits*”. Em 1979, trabalhando separadamente o grupo de Rice e de Su, Schrieffer e Heeger mostraram que o comprimento dessa excitação não linear (“*misfits*”), alcançava muitos sítios na molécula. Tais trabalhos também sugeriam que a variação da energia do sistema com o movimento da parede de domínio pela cadeia é muito pequena. Dessa forma conclui-se que a excitação não linear é livre para se deslocar na rede. Além disso, o grande comprimento da excitação resultava numa massa efetiva

muito pequena, mas da ordem daquela dos portadores usuais, levando essa parede de domínio a ser caracterizada como um objeto quântico. Dessa maneira, a parede de domínio seria móvel ao longo da cadeia. Essas paredes de domínio são estruturas não lineares que preservam seu perfil ao se propagarem. Tais estruturas receberam o nome de “sóliton”, em analogia ao nome dado, em outras áreas da física, a uma onda que se propaga sem dispersão em um meio. De fato, sólitons topológicos ideais são obtidos quando se consideram cadeias muito longas, e possuem propriedade de não deformação.

Considere uma cadeia de poliacetileno como a da figura 1.4 onde seus monômeros são indexados por  $1, 2, 3, \dots$ . O poliacetileno se apresenta dimerizado onde a ligação mais curta é representada por  $=$  enquanto a mais longa é representada por  $-$ . As cadeias podem se dimerizar sob os dois arranjos possíveis da figura 1.4. No poliacetileno, um sóliton corresponde a uma mudança no padrão de



FASE A



FASE B

Figura 1.4: As duas diferentes disposições de uma cadeia de *trans*-poliacetileno.

ligações duplas e simples. Isto é caracterizado por uma diminuição no comprimento das ligações  $-$  e um aumento no comprimento das ligações  $=$ . O resultado é uma mudança entre as fases de dimerização A e B da figura 1.4. No *trans*-poliacetileno a cadeia pode ser dimerizada sob as duas formas possíveis como mostra a figura 1.4. Como as ligações com os grupos *CH* são idênticas nas duas fases, mudando apenas a maneira como as ligações são estabelecidas, é possível concluir que as ener-

gias das duas fases são iguais [15, 16]. Dizemos então que o estado dimerizado do *trans*-poliacetileno é duplamente degenerado, sendo o sóliton uma solução natural dessa degenerescência. Esta solução foi proposta por Su, Schrieffer e Heeger com a formulação do modelo SSH [14].

Em relação a estrutura eletrônica do material, o defeito representa uma quebra de simetria da cadeia. Isso provoca o surgimento de um estado eletrônico localizado na região de energia fora das bandas. Devido o alto grau de simetria do poliacetileno, o sóliton é energeticamente caracterizado pela presença de um estado próximo ao centro do gap. No caso de um sóliton neutro, esse estado é ocupado por um único elétron  $e$ , alternativamente, se o sóliton for negativamente carregado, dois elétrons se emparelham para ocupar esse estado. Como todos outros elétrons do sistema estão emparelhados, segue que sólitons neutros possuem spin  $\pm 1/2$  e sólitons carregados têm spin nulo. Tais configurações das bandas energéticas são representadas na figura 1.5.

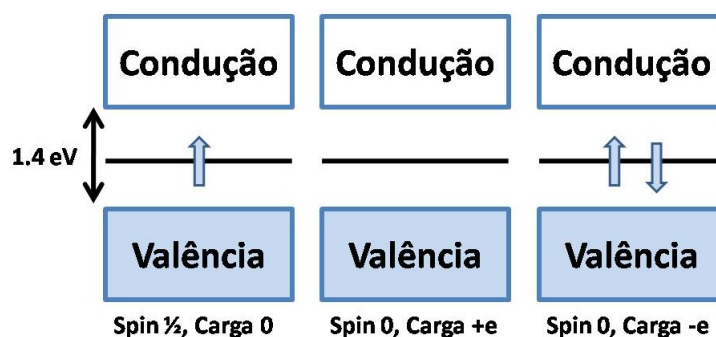


Figura 1.5: Estrutura de bandas de energia associadas a presença de sólitons

Embora coerente com os vários resultados experimentais, do ponto de vista teórico, o modelo de sólitons, em moléculas de *trans*-poliacetileno, não podeira conceber uma explicação teórica genérica para a condutividade em polímeros orgânicos. Brazoviskii e Kirova mostraram que seria impossível a existência de excitações não lineares neutras, sólitons neutros, em polímeros com simetria *cis* [17], tais como o politiofeno e o polipirrol figura 1.3 e o *cis*-poliacetileno figura 1.2. Sólitons neutros não seriam possíveis em tais simetrias, pelo fato de não existir degenerescência entre

as fases A e B como mostra apresenta o *trans*-poliacetileno.

Uma modificação foi então introduzida no modelo: admitiu-se a possibilidade da existência de estruturas estáveis que surgissem da interação entre sólitons. Estas estruturas receberam o nome de pólaron, pois poderiam ser interpretadas como um rearranjo dos elétrons  $\pi$ , que polarizavam a cadeia polimérica localmente, resultando em uma modificação de curto alcance na configuração espacial dos átomos de carbono [18]. Nos condutores orgânicos, entende-se como pólaron um estado ligado de um par de sólitons. De maneira geral, quando um elétron se move em um cristal iônico, sua vizinhança é polarizada pela atração de íons positivos e repulsão de íons negativos. Com isso, surge um movimento relativo entre os íons de cargas opostas gerando um campo de polarização que afeta o movimento dos elétron, esta conformação é chamada de pólaron [19]. O termo pólaron é usado também para denotar um estado eletrônico localizado acompanhado da respectiva distorção da rede. Ou seja, nos polímeros condutores o pólaron é uma quasi-partícula advinda da interação elétron-fônon manifestada na forma de uma distorção da rede [20].

Ao contrário do sóliton, o espectro eletrônico do pólaron apresenta dois níveis de energia no interior do *gap*, um próximo a banda de condução e o outro próximo a banda de valência, como é possível observar na figura 1.6. Como podemos entender que pólarons são estados ligados de sólitons, um carregado e o outro neutro, a estrutura resultante possui spin  $\pm 1/2$  e carga  $\pm e$  [21, 22]. Com isso, pólarons respondem simultaneamente a campos elétricos e magnéticos.

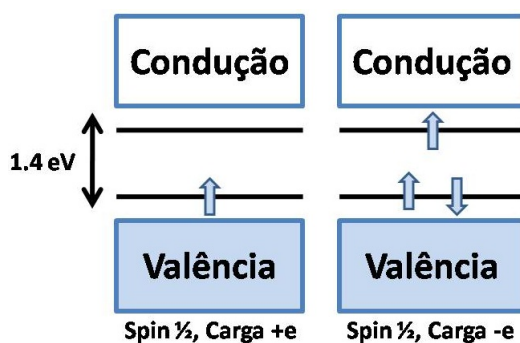


Figura 1.6: Estrutura de bandas de energia associadas a presença de pólarons



Um outro tipo de defeito topológico pode ser gerado a partir da interação elétron-fônon em polímeros conjugados. Esse defeito recebe o nome de bipólaron. São defeitos estruturais semelhantes aos pólarons, pois a fase de dimerização da cadeia é a mesma além de existir dois níveis de energia associados ao defeito no interior do *gap* [18, 22]. No entanto, no bipólaron, as ocupações dos níveis de energia no interior do *gap* são diferentes em relação ao pólon. O bipólaron pode ser caracterizado como um par de sólitons carregados, possuindo carga  $\pm 2e$  e spin nulo. Com relação ao espectro energético, no bipólaron, os níveis de energia são mais estreitos ocupando a região intermediária do *gap* [21], como representado na figura 1.7.

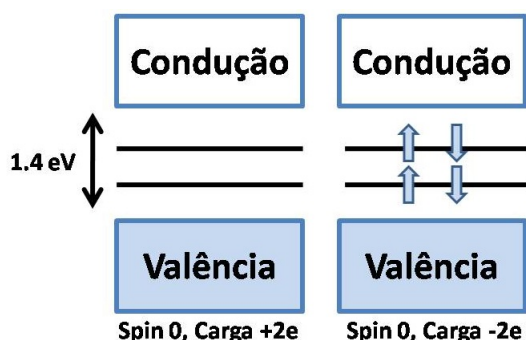


Figura 1.7: Estrutura de bandas de energia associadas a presença de bipólarons

O entendimento das propriedades dinâmicas dessas quasi-partículas em condutores orgânicos proporcionou avanços significativos na ciência e tecnologia de dispositivos optoeletrônicos [23–28]. Já é conhecido que a condutividade dos polímeros conjugados guarda uma relação íntima com a temperatura do meio em que esses materiais estão imersos [29]. Nesse sentido, o estudo da estabilidade desses portadores de carga, com relação a efeitos externos de temperatura, tornam-se fundamental para o desenvolvimento de dispositivos com maior eficiência no processo de condutividade.

## 1.4 Estabilidade e Efeitos de Temperatura

O grande potencial dos condutores orgânicos para o desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos vêm atraindo crescentemente o interesse da comunidade científica nos últimos anos [23–25, 28]. As aplicações desses materiais incluem diodos emissores de luz orgânicos [30, 31], transistores de filme fino [32–34], displays [35, 36], fotodiodos e fotovoltaicos orgânicos [37, 38]. Em especial, os fotovoltaicos orgânicos são muito atrativos por apresentarem vantagens como condutividade controlada, alta maleabilidade e baixo custo de produção. No entanto, em comparação com as células solares convencionais, a compreensão da ciência envolvida nas células solares orgânicas ainda é menor. O transporte de carga tem sido identificado como um importante processo em todas essas aplicações. Além disso, a mobilidade dos portadores de carga tem provado estar diretamente relacionada a performance do dispositivo [39]. Também, o transporte de carga, em moléculas pequenas e polímeros, vem sendo exaustivamente investigado, teoricamente e experimentalmente [40–43]. Um aspecto central nesses estudos tem sido o efeito da temperatura sobre o transporte de carga. Com isso, estudos sobre a estabilidade de quasi-partículas, incluindo efeitos de temperatura, são fundamentais para a descrição do processo de condutividade nesses materiais.

Já é conhecido que um campo elétrico externo tem influencia significativa sobre a estabilidade de pólarons em polímeros conjugados [44]. Na presença de campos elétricos elevados, um polaron se dissocia devido ao fato da rede não poder acompanhar o movimento do portador de carga. A estabilidade e a mobilidade de pólarons em uma rede de poliacetileno, sob regimes de campos elétricos elevados, foi investigado teoricamente por Conwell e seus colaboradores [45–48]. Eles concluíram que a velocidade do polaron não excede a velocidade do som. Além disso, a dissipação da energia eletrônica na rede ocorre em razão da emissão de fônons com um único vetor de onda. Também, foi observado que o polaron perde a estabilidade, ou seja, é dissociado, quando sujeito a regimes de campos elétricos elevados enquanto

---

move-se com velocidades supersônicas. No entanto, em estudos analisando a velocidade de pólarons em altos regimes de campo elétrico, Stafström e seus colaboradores mostram que, em determinados regimes, o pólaron adquire velocidades supersônicas [49].

Estudos sobre outros efeitos que resultaram na redução da estabilidade de pólarons, tais como colisão entre portadores de carga com diferentes defeitos e impurezas, foram publicados recentemente por Silva e seus colaboradores [50, 51]. Nesses trabalhos foi investigada a estabilidade de pólarons sob colisões com defeitos e impurezas em polímeros conjugados utilizando o modelo SSH modificado para incluir um campo elétrico externo, interações elétron-elétron e interações com impurezas [50]. Com a aproximação de Hartree-Fock não-restrita dependente do tempo, ambos estudos mostraram que nas interações pólaron-sóliton, existe uma grande troca de energia translacional entre as quasi-partículas, sendo a variação da energia do pólaron maior que a do sóliton.

Também foi observado nesses estudos que os pólarons não são aniquilados em razão de colisões com diferentes defeitos. Portanto, colisões entre pólarons e sólitons não são responsáveis pela redução de estabilidade de pólarons. Esta metodologia também foi utilizada para analisar a dinâmica de pólarons em polímeros conjugados dopados com impurezas [51]. Esta abordagem levou a conclusão de que pólarons positivamente carregados estão sujeitos a serem atraídos por impurezas doadoras e repelidos por impurezas aceitadoras. Estes resultados levaram à conclusão de que pólarons em movimento são estáveis também quando os efeitos de impurezas são considerados.

Em estudos teóricos, o processo de espalhamento entre um pólaron negativamente carregado e um éxciton, em polímeros conjugados, foi investigado por Zhong An e seus colaboradores [52]. Usando o modelo SSH, modificado para incluir interações elétron-elétron, o termo de quebra de simetria de Brazovskii-Kirova [17] e um campo elétrico externo, foi encontrado que o processo de espalhamento é dependente do spin do portador de carga. Se o pólaron e o éxciton tem spins

---

paralelos, o pólaron pode facilmente passar através do éxciton. No entanto, se o pólaron e o éxciton possuírem spins anti-paralelos, existirá uma forte repulsão entre eles. Também, aumentado o campo elétrico externo, a dinâmica de colisão muda bruscamente, resultando na dissociação do pólaron após colidir com o éxciton, com o mesmo mantendo sua integridade.

Em todos os trabalhos descritos acima, a estabilidade e a dinâmica de portadores de carga foram analisadas apenas em altos regimes de campo elétrico externo. No entanto, sabe-se que para uma descrição mais próxima da realidade para essas grandezas em tais sistemas, os efeitos de temperatura devem ser levados em consideração. Neste trabalho, foi realizada uma investigação numérica sistemática com relação a estabilidade de portadores de carga em cadeias de polímero conjugado. A estabilidade de pólarons e sólitons foi analisada em cadeias de *trans*-poliacetileno, assim como a estabilidade de pólarons e bipólarons, em cadeias de *cis*-poliacetileno. Todas sujeitas a diferentes regimes de temperatura. Uma dinâmica molecular de Ehrenfest foi realizada usando o modelo de *Tight-Binding*. Os efeitos de temperatura foram incluídos por meio de uma equação de Langevin canônica. Como o objetivo deste trabalho é investigar a estabilidade de quasi-partículas em cadeias de poliacetileno, uma versão estendida do modelo SSH foi utilizada para incluir efeitos de campo elétrico externo e o termo de quebra de simetria de Brazovskii-Kirova. Os dois próximos capítulos apresentam o modelamento teórico utilizado aqui, além do detalhamento do modelo SSH.

# Capítulo 2

## Modelamento Teórico

No presente capítulo apresenta-se uma revisão bibliográfica da formulação teórica necessária para a compreensão dos fenômenos explorados nesse trabalho. Um breve resumo do problema de muitos corpos, modelo adotado para o sistema em análise, é fornecido. O entendimento das ferramentas matemáticas apresentadas aqui é fundamental para a compreensão do modelo SSH modificado, apresentado no capítulo seguinte.

### 2.1 O Problema de Muitos Corpos

Os polímeros condutores são moléculas formadas a partir de unidades estruturais menores (monômeros), como o grupo  $CH$ . Tais monômeros por sua vez são constituídos por núcleos e elétrons, caracterizando assim um sistema de muitos corpos. O tratamento quântico desse sistema é feito via equação de Schrödinger dependente do tempo,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\Psi\rangle = H |\Psi\rangle. \quad (2.1)$$

Para sua análise, é possível descrever o problema como mostra a Figura 2.1, onde a distância entre dois elétrons,  $i$  e  $j$  é dada por  $r_{ij} = |r_i - r_j|$  e a distância entre dois núcleos,  $A$  e  $B$ , é definida como  $R_{AB} = |R_A - R_B|$ . Já a distância entre um núcleo

e um elétron é definida, por exemplo, como  $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ . Com isso, os graus

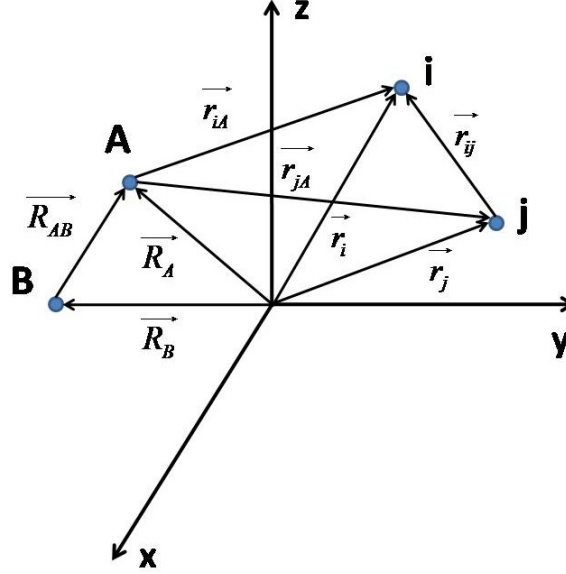


Figura 2.1: Sistema de coordenadas moleculares para o problema de muitos corpos.

de liberdade eletrônico e nuclear são descritos por um Hamiltoniano  $H_T$  de muitos corpos,

$$H_T = H_{n-n}(\{\mathbf{R}\}) + H_{e-e}(\{\mathbf{r}\}) + H_{e-n}(\{\mathbf{r}, \mathbf{R}\}). \quad (2.2)$$

Onde  $H_{n-n}$  descreve a energia de interação núcleo-núcleo, isto é, a energia cinética do núcleo e mutuamente sua energia potencial advinda de interações coulombianas. O termo  $H_{e-e}$  caracteriza a energia de interação elétron-elétron, descrevendo a energia cinética dos elétrons e suas energias potenciais. Por fim, o termo  $H_{e-n}$  descreve a energia potencial devido as interações coulombianas entre elétrons e núcleos. Escrevendo explicitamente o Hamiltoniano de muitos corpos, onde considerou-se unidades atômicas [53],  $M_A$  como a massa do núcleo  $A$  e  $Z_A$  seu número atômico, obtêm-se

$$H_T = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \quad (2.3)$$

## 2.2 Anti-simetria da Função de Onda e os Determinantes de Slater

O princípio da indistinguibilidade para sistemas de férmions requer que a função de onda, que caracteriza um sistema de muitos elétrons, seja antissimétrica com relação a uma inversão de coordenadas  $x$  (posição e spin) de dois desses elétrons, de maneira que

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N). \quad (2.4)$$

Como a anti-simetria é uma característica intrínseca aos determinantes, uma maneira conveniente de se expressar a função de onda eletrônica, para um sistema de muitos elétrons, é expandi-la em termos de um conjunto completo de funções, chamadas de Determinantes de Slater [53]. Estes determinantes podem ser definidos como uma técnica matemática, utilizada em mecânica quântica, para gerar funções de onda anti-simétricas que descrevam os estados coletivos de vários férmions. Para isso, os Determinantes de Slater devem obedecer ao Princípio da Exclusão de Pauli, que é um dos postulados da mecânica quântica.

Para descrever completamente o elétron é preciso especificar seus graus de liberdade espaciais e de spin. Para isso, defini-se duas funções ortonormais  $\alpha(\omega)$  e  $\beta(\omega)$ , isto é, spin up e spin down, respectivamente. A função de onda para um elétron que descreve ambos simultaneamente, distribuições espaciais ( $\psi(x)$ ) e de spin ( $\alpha(\omega)$  ou  $\beta(\omega)$ ), é conhecida como spin orbital  $\chi(\mathbf{x})$ , onde  $\mathbf{x}$  indica que o spin orbital descreve ambas as coordenadas, espaciais e de spin. Assim, um spin orbital é caracterizado como mostrado a seguir.

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi'(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.5)$$

O orbital espacial é uma função do vetor posição  $r$ . Dessa maneira, tal coordenada descreve a distribuição espacial de um elétron, com a probabilidade de

encontrá-lo em determinado elemento de volume  $dr$ , ao redor de  $r$ , dada por  $|\psi_i(r)|^2$ . Como os spin orbitais e os orbitais espaciais são ortonormais, escreve-se

$$\begin{aligned}\int \psi_i^*(r)\psi_j(r)dr &= \delta_{ij} \\ \int \chi_i^*(\mathbf{x})\chi_j(\mathbf{x})d\mathbf{x} &= \delta_{ij}\end{aligned}\quad (2.6)$$

Sabendo que uma função de onda conveniente para a descrição de um elétron é o spin orbital, pode-se considerar agora funções de onda para um conjunto de elétrons. Com isso, para uma função de onda de  $N$ -elétrons, considerando inicialmente que não há interação mútua, o Hamiltoniano para o sistema assume a forma

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (2.7)$$

onde  $h(i)$  é o operador que descreve a energia cinética de um elétron  $i$ . Assim, o operador  $h(i)$  agora possui um conjunto de autofunções que podem ser identificadas como um conjunto de spins orbitais  $\{\chi_j\}$ ,

$$h(i)\chi_j(\mathbf{x}_i) = \varepsilon_j\chi_j(\mathbf{x}_i) \quad (2.8)$$

Devido ao fato de o Hamiltoniano  $\mathcal{H}$  ser um somatório de Hamiltonianos de um elétron, a função de onda do sistema de  $N$ -elétrons é dada pelo produto das funções de onda de spin orbital para cada elétron, onde

$$\Psi_{PH}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2)\dots\chi_N(\mathbf{x}_N). \quad (2.9)$$

O problema eletrônico pode ser resolvido assumindo que os elétrons não interagem. Uma outra solução para o problema eletrônico seria definir que  $h_i$  pode ser o Hamiltoniano de um elétron, que inclui os efeitos da interação elétron-elétron de maneira média, já que uma constante somada ao Hamiltoniano não influenciaria na solução. A função de onda  $\Psi_{PH}$  é conhecida como produto de Hartree, sendo a mesma uma autofunção de  $\mathcal{H}$

$$\mathcal{H}\Psi_{PH} = E\Psi_{PH}. \quad (2.10)$$



O autovalor  $E$  é a soma das energias dos spins orbitais para cada um deles contidos em  $\mathcal{H}$ ,

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_K \quad (2.11)$$

Percebe-se que o produto de Hartree não satisfaz o princípio de anti-simetria. No entanto, é possível obter funções de onda anti-simétricas de acordo com o argumento a seguir. Inicialmente, considera-se um sistema contendo dois elétrons ocupando os orbitais  $\chi_i$  e  $\chi_j$ . A função de onda que descreve a configuração em que o primeiro elétron está situado no orbital  $\chi_i$  e o outro no orbital  $\chi_j$ , pode ser escrita como

$$\Psi_{12}^{PH}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2). \quad (2.12)$$

De maneira análoga, a função de onda que representa a configuração em que o segundo elétron está situado no orbital  $\chi_i$  e o primeiro no orbital  $\chi_j$ , é dada por

$$\Psi_{21}^{PH}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1). \quad (2.13)$$

É possível perceber que nos produtos de Hartree  $\Psi_{12}^{PH}$  e  $\Psi_{21}^{PH}$  há distinção entre os elétrons. O objetivo desse procedimento é obter uma função de onda para qual os elétrons sejam indistinguíveis e que, além disso, satisfaça o princípio de anti-simetria. Uma função que contempla tais requerimentos pode ser construída através da combinação linear desses produtos de Hartree,

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \xi [\Psi_{12}^{PH} - \Psi_{21}^{PH}] \quad (2.14)$$

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \xi [\chi_1(\mathbf{x}_1)\chi_2(\mathbf{x}_2) - \chi_1(\mathbf{x}_2)\chi_2(\mathbf{x}_1)]. \quad (2.15)$$

Sabe-se que

$$\int \Phi^*(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2)d\mathbf{x}_1d\mathbf{x}_2 = 1. \quad (2.16)$$

Devido as condições de ortonormalidade mostradas na equação 2.6, além de

$$\begin{aligned} \langle \alpha(\omega) | \alpha(\omega) \rangle &= \langle \beta(\omega) | \beta(\omega) \rangle = 1 \\ \langle \alpha(\omega) | \beta(\omega) \rangle &= \langle \beta(\omega) | \alpha(\omega) \rangle = 0 \end{aligned} \quad (2.17)$$

utilizando a equação 2.5, obtêm-se

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2) - \chi_i(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_1)]. \quad (2.18)$$

É possível notar que a função de onda obtida através da combinação linear de produtos de Hartree é normalizada e anti-simétrica, onde

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = -\Phi(\mathbf{x}_2, \mathbf{x}_1). \quad (2.19)$$

Além disso, observa-se que se  $i = j$  em 2.18 a função de onda se anula, isto é, não pode haver mais do que um elétron em um mesmo orbital, concordando assim com o princípio da exclusão de Pauli.

A função de onda expressa na equação 2.18 pode ser escrita na forma de um determinante, conhecido como Determinante de Slater

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) \end{vmatrix}. \quad (2.20)$$

Para um sistema de N-elétrons, a forma generalizada de 2.20 é

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}, \quad (2.21)$$

na qual  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  é um fator de normalização. Usa-se geralmente uma notação abreviada para a equação 2.21, de maneira a destacar a diagonal principal do determinante,

$$\Phi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = |\chi_i(\mathbf{x}_1)\chi_j(\mathbf{x}_2)\dots\chi_k(\mathbf{x}_N)\rangle. \quad (2.22)$$

O motivo pelo qual esta notação é adota ficará claro na seção seguinte, onde se introduz o formalismo da Segunda Quantização, que permite tratar de forma mais compacta e eficiente o problema de muitos corpos.

## 2.3 Segunda Quantização

No formalismo da segunda quantização a propriedade de anti-simetria da função de onda é associada a propriedades algébricas de determinados operadores, não sendo necessário então fazer uso da forma explícita de determinantes. Tal formalismo é frequentemente aplicado à sistemas fermiônicos, constituindo uma maneira conveniente de tratar sistemas de muitos corpos.

Inicialmente, defini-se nessa metodologia um estado de referência no espaço de Hilbert, chamado de “estado de vácuo”  $| \rangle$ . O qual representa um sistema sem a presença de elétrons. Com isso, define-se o operador de aniquilação  $a_i$  com relação a sua atuação sobre o estado de vácuo,

$$a_i | \rangle = 0. \quad (2.23)$$

Já o operador de criação  $a_i^\dagger$ , adjunto do operador  $a_i$ , é definido por sua ação sobre um determinante de Slater arbitrário como

$$a_i^\dagger |\chi_j \chi_k \dots \chi_l \rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l \rangle. \quad (2.24)$$

Assim,  $a_i^\dagger$  cria um elétron no orbital  $\chi_i$ . É importante perceber que a ordem na qual os operadores de criação e aniquilação são aplicados é fundamental, pois

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |\chi_k \dots \chi_l \rangle = a_i^\dagger |\chi_j \chi_k \dots \chi_l \rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l \rangle, \quad (2.25)$$

de outra maneira,

$$a_j^\dagger a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l \rangle = a_j^\dagger |\chi_i \chi_k \dots \chi_l \rangle = |\chi_j \chi_i \chi_k \dots \chi_l \rangle = -|\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l \rangle. \quad (2.26)$$

Onde foi utilizado o princípio de anti-simetria do próprio determinante de Slater. Considerando agora a soma das equações 2.25 e 2.26, obtêm-se

$$(a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger) |\chi_k \dots \chi_l \rangle = 0. \quad (2.27)$$

Por construção, o determinante de Slater é arbitrário. Portanto,

$$\{a_j^\dagger, a_i^\dagger\} = a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger = 0, \quad (2.28)$$

ou seja, o anticomutador de quaisquer dois operadores de criação é nulo. Assim,

$$a_j^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_j^\dagger. \quad (2.29)$$

Onde, para trocar a ordem de aplicação dos operadores, troca-se apenas o sinal do operador  $a_i^\dagger a_j^\dagger$ . No caso particular, se os índices forem iguais, têm-se

$$a_i^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_i^\dagger = 0, \quad (2.30)$$

isso mostra que não é possível criar dois elétrons em um mesmo orbital. Esta é a forma do Princípio da Exclusão de Pauli no formalismo de segunda quantização.

Considere agora um estado qualquer  $|Z\rangle$ , de forma que

$$|Z\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle = a_i^\dagger |\chi_j\rangle. \quad (2.31)$$

Para o adjunto desse estado, têm-se

$$(|Z\rangle)^\dagger = (a_i^\dagger |\chi_j\rangle)^\dagger = \langle \chi_j | (a_i^\dagger)^\dagger \equiv \langle \chi_j | a_i = \langle Z|, \quad (2.32)$$

onde o estado  $|Z\rangle$  é normalizado,

$$\langle Z|Z\rangle = \langle \chi_j | a_i | \chi_i \chi_j \rangle = 1. \quad (2.33)$$

Como  $\langle \chi_j | \chi_j \rangle = 1$ , para manter a formulação coerente defini-se

$$a_i |\chi_i \chi_j\rangle = |\chi_j\rangle. \quad (2.34)$$

Portanto, define-se como operador de aniquilação  $a_i$  o adjunto do operador de criação  $(a_i^\dagger)^\dagger$ . Assim, o operador de aniquilação destrói um elétron no orbital  $\chi_i$ .

Analisando agora a situação na qual os dois operadores atuam como um produto aplicado ao mesmo estado, um determinante de Slater arbitrário sem o orbital  $\chi_i$ . Considera-se inicialmente um estado  $|\chi_k \dots \chi_l\rangle$  que sofre a ação do operador  $a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i$  da seguinte maneira:

$$(a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_i a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (2.35)$$

Por outro lado, note que se o estado  $\chi_i$  já estiver ocupado, obtêm-se

$$\begin{aligned}
(a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle &= a_i^\dagger a_i |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle \\
&= -a_i^\dagger a_i |\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
&= -a_i^\dagger |\dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
&= -|\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
&= -|\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle.
\end{aligned} \tag{2.36}$$

De forma que, nas equações 2.35 e 2.36 forma obtidos os mesmos determinantes, é possível escrever

$$a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i \equiv \{a_i, a_i^\dagger\} = 1. \tag{2.37}$$

De maneira geral, considera-se o caso em que o operador  $a_j a_i^\dagger + a_j^\dagger a_i$  é aplicado, para  $i \neq j$ . Ao contrário do caso anterior, a ação desse operador sobre um determinante de Slater genérico só poderá ser não nula caso o orbital  $\chi_i$  esteja ocupado e o orbital  $\chi_j$  não. Dessa maneira,

$$\begin{aligned}
(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle &= -(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
&= a_i |\chi_j \chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - a_j^\dagger |\dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
&= a_i |\chi_i \chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
&= |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\
&= 0.
\end{aligned} \tag{2.38}$$

Portanto, conclui-se que

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i \equiv \{a_i, a_j^\dagger\} = 0, \text{ se } i \neq j. \tag{2.39}$$

Das equações 2.37 e 2.39, obtêm-se

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i \equiv \{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij} \tag{2.40}$$

Como visto, os determinantes de Slater podem ser representados usando os operadores de criação e aniquilação. Além disso, as relações de anticomutação

obtidas fornecem uma representação na qual a função de onda de muitos elétrons satisfaz o princípio da anti-simetria. No entanto, para o desenvolvimento correto da teoria de sistemas de muitos elétrons, sem a utilização de determinantes, deve-se expressar os operadores de um e de dois elétrons,  $O_1$  e  $O_2$  respectivamente, em termos dos operadores de criação e aniquilação. Com isso, pode-se calcular os elementos de matriz dos operadores  $O_1$  e  $O_2$  utilizando somente as propriedades algébricas dos operadores de criação e aniquilação. De forma que tais operadores possam ser representados como

$$O_1 = \sum_{ij} \langle i|h|j \rangle a_i^\dagger a_j \quad (2.41)$$

e

$$O_2 = \sum_{ijkl} \langle ij|kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k \quad (2.42)$$

onde

$$\langle ij|kl \rangle = \langle ij | \frac{1}{r_{ij}} | kl \rangle \quad (2.43)$$

Os operadores  $O_1$  e  $O_2$  são independentes do número de elétrons. A ganho na utilização do formalismo de segunda quantização esta no fato de que, o mesmo trata igualmente sistemas com diferente número de partículas, o que é conveniente quando analisa-se sistemas com muitos corpos, tais como os sólidos.

## 2.4 A Aproximação de Tight-Binbing e a Invariância Translacional

A invariância translacional é um tipo de operação de simetria discreta. Tal simetria possui aplicações importantes na física do estado sólido [54]. Com isso, se torna útil no estudo de polímeros condutores. Já a aproximação de Tight-Binding consiste em considerar como potencial da rede cristalina, uma combinação dos potenciais atômicos dos sítios, isto é, considera-se que os potenciais de cada sítio são fracamente superpostos aos demais. Em outras palavras, esta aproximação consiste

em considerar interações somente entre os vizinhos próximos. Quando polímeros condutores unidimensionais são analisados, a aproximação de Tight-Binding pode ser feita levando em consideração a periodicidade da cadeia. Tal periodicidade é tida como uma simetria discreta do sistema, chamada de simetria de translação.

De maneira geral, considerando uma rede com potencial periódico unidimensional de período  $a$ , onde  $V(x \pm a) = V(x)$ , como descrito na figura 2.2, podemos analisar o movimento de um elétron em uma cadeia com íons positivos igualmente espaçados.

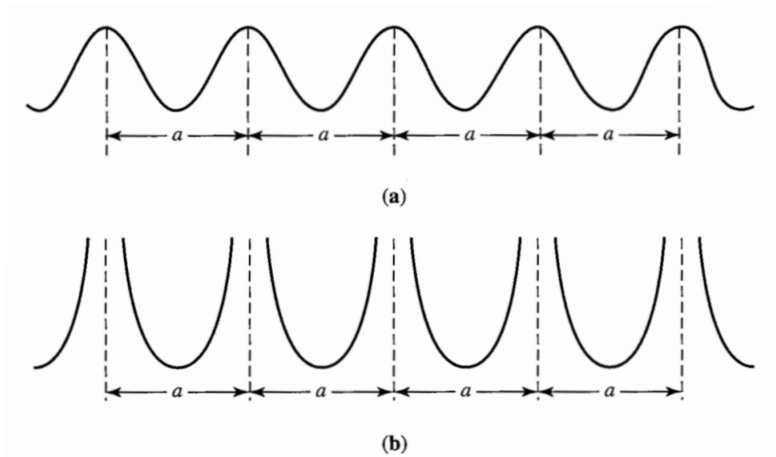


Figura 2.2: **Representação do potencial periódico da cadeia com uma barreira de potencial finita entre os sítios (a). Em (b) esta representado o potencial periódico da cadeia com uma barreira de potencial infinita entre os sítios.**

O operador de translação representado por  $\tau(l)$ , com  $l$  arbitrário, tem a seguinte propriedade:

$$\tau^\dagger(l)x\tau(l) = x + l. \quad (2.44)$$

No entanto, quando  $l$  coincide com o espaçamento da rede  $a$ , isto é, com o período do potencial, devemos observar que,

$$\tau^\dagger(l)V(x)\tau(l) = V(x + a) = V(x). \quad (2.45)$$

Com isso, devido a energia cinética ser invariante sob translação, para qualquer descolamento, e também o operador de translação  $\tau$  ser um operador unitário, o

Hamiltoniano satisfaz a equação

$$\tau^\dagger(a)H\tau(a) = H, \quad (2.46)$$

onde

$$[H, \tau(a)] = 0. \quad (2.47)$$

Assim, o Hamiltoniano e o operador de translação  $\tau(a)$  podem ser diagonalizados simultaneamente. Embora o operador  $\tau(a)$  seja unitário, mas não hermitiano, então é esperado que seu autovalor seja um número complexo de módulo unitário.

Agora considerando o caso representado na figura 2.2(b), quando o potencial periódico é representado por uma barreira de potencial infinita entre os sítios vizinhos. Seja um estado  $|n\rangle$  dado por  $C_n^\dagger | \rangle$ , onde  $|n\rangle$  representa um elétron localizado no  $n$ -ésimo sítio da rede, é possível notar que a função de onda  $\langle x|n\rangle$  é finita somente dentro do sítio  $n$ . Isto mostra que o estado  $|n\rangle$  é um autoestado com autovalor  $E_0$ , isto é,  $H|n\rangle = E_0|n\rangle$ . Também é possível notar que estados semelhantes localizados em algum outro sítio da cadeia, possuem a mesma energia  $E_0$ . Com isso, uma combinação linear de autoestados  $|n\rangle$  também é um autoestado do Hamiltoniano.

É possível perceber que  $|n\rangle$  não é autoestado do operador de translação, pois quando este operador é aplicado no estado  $|n\rangle$  obtém-se

$$\tau(a)|n\rangle = |n+1\rangle. \quad (2.48)$$

Com isso, torna-se necessário a definição de um estado que seja um autoestado simultâneo de  $H$  e  $\tau(a)$ . Portanto, define-se o auto estado  $|\theta\rangle$  como uma combinação linear de autoestados  $|n\rangle$ , que apresenta a seguinte forma:

$$|\theta\rangle \equiv \sum_n e^{i\theta n} |n\rangle, \quad (2.49)$$

onde  $\theta$  é um parâmetro real definido no intervalo  $[-\pi, \pi]$ . Agora, aplicando o ope-



rador de translação  $\tau(a)$  no estado  $|\theta\rangle$ , obtém-se

$$\begin{aligned}\tau(a)|\theta\rangle &= \sum_n e^{i\theta n} \tau(a)|n\rangle = \sum_n e^{i\theta n} |n+1\rangle \\ &= \sum_n e^{i\theta(n-1)} |n\rangle = e^{-i\theta} |\theta\rangle\end{aligned}\quad (2.50)$$

Assim, considerando uma cadeia unidimensional com uma barreira de potencial infinita entre os sítios vizinhos, o estado  $|\theta\rangle$  é autoestado do operador de translação  $\tau(a)$  com autovalor  $e^{-i\theta}$  e também autoestado do Hamiltoniano com autovalor  $E_0$ .

Em casos que mais se aproximam da realidade, isto é, quando considera-se que a barreira de potencial, localizada entre os sítios vizinhos, não é infinita, a função de onda  $\langle x|\theta\rangle$  não é localizada. Em outras palavras, a função de onda  $\langle x'|\theta\rangle$  tem sua extremidade estendida pelos outros sítios até o  $n$ -ésimo sítio. Os elementos da diagonal de  $H$  na base  $|n\rangle$  são todos iguais devido a invariância translacional, ou seja,

$$\langle n|H|n\rangle = E_0 \quad (2.51)$$

para qualquer  $n$ . Supondo nesse momento que as barreiras entre os sítios adjacentes são altas, mas não infinitas, é esperado que os elementos de matriz de  $H$  entre sítios distantes são praticamente nulos. Com isso, assume-se que somente tem importância os elementos fora da diagonal que relacionam vizinhos imediatos, como mostra a equação 2.52. No estado sólido esta afirmação é conhecida como aproximação de Tight-Binding.

$$\langle n|H|n'\rangle = \begin{cases} E_0 \Rightarrow n = n' \\ -\Delta \Rightarrow n = n' \pm 1 \\ 0 \Rightarrow \forall n \neq n', \forall n \neq n' \pm 1 \end{cases} \quad (2.52)$$

Podemos escrever  $H$  da seguinte maneira:

$$H = \sum_{n',n''} (\langle n'|H|n''\rangle) |n'\rangle \langle n''|. \quad (2.53)$$

Com isso, o Hamiltoniano atuando na base  $\{|n\rangle\}$  resulta em

$$\begin{aligned}
 H|n\rangle &= \sum_{n',n''} (\langle n'|H|n''\rangle)|n'\rangle\langle n''|n\rangle \\
 &= \sum_{n'} (\langle n'|H|n\rangle)|n'\rangle \\
 &= E_0|n\rangle - \Delta|n+1\rangle - \Delta|n-1\rangle.
 \end{aligned} \tag{2.54}$$

Podemos ver claramente que  $|n\rangle$  não é autoestado de  $H$ . Agora, fazendo  $H$  atuar em  $|\theta\rangle$ , obtém-se

$$H|\theta\rangle = (E_0 - 2\Delta\cos\theta)|\theta\rangle \tag{2.55}$$

Assim, em resumo, para uma cadeia com barreira de potencial finita entre os sítios, a base  $\{|n\rangle\}$  é degenerada, não possui simetria de translação e não é autoestado de  $H$ . Utilizando a aproximação de Tight-Binding, definimos uma base  $\{|\theta\rangle\}$  não degenerada, com simetria de translação, sendo autoestado do operador  $H$  com autovalor variando entre  $[E_0 - 2\Delta, E_0 + 2\Delta]$ .

## 2.5 A Equação de Langevin

O fenômeno que caracteriza o movimento de partículas imersas em um determinado fluido, movendo-se sob a influência de forças randômicas resultantes das colisões, induzidas por flutuações térmicas, com as moléculas do mesmo, é conhecido como Movimento Browniano [55]. A equação de Langevin é definida, em mecânica estatística, como sendo a equação diferencial estocástica que descreve o movimento Browniano em um potencial [56].

A equação de Langevin mais simples é aquela que apresenta um potencial constante. Com isso, a aceleração de uma partícula Browniana é expressa em termos de sua massa  $m$ , sujeita a uma força viscosa, que é considerada ser proporcional a velocidade (Lei de Stokes) um termo de ruído  $\zeta(t)$  (utilizado em processos estocásticos, isto é,  $\zeta(t)$  é uma variável aleatória dependente do tempo que representa o efeito

geral de uma série contínua de colisões), e uma força  $F(x)$  oriunda de interações inter-moleculares ou mesmo intra-moleculares. Portanto, a equação de Langevin que descreve esse sistema assume a forma [57]

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -m\gamma v(t) + F(x) + \zeta(t), \quad (2.56)$$

para o caso particular desse potencial, apresenta-se a equação de Langevin na forma que é a mais usual

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -m\gamma v(t) + \zeta(t). \quad (2.57)$$

A força aleatória  $\zeta(t)$  possui as seguintes propriedades:  $\zeta(t)$  é um ruído gaussiano e estocástico, sendo  $\langle \zeta(t) \rangle = 0$ , a correlação temporal entre  $\zeta(t)$  e  $\zeta(0)$  é infinitamente pequena, de forma que  $\langle \zeta(t)\zeta(0) \rangle = \beta\delta(t)$  e, finalmente, o movimento da partícula é ocasionado por flutuações do banho térmico onde  $\langle v(0)\zeta(t) \rangle = 0$ .

A solução genérica da equação 2.57 pode ser obtida definindo-se  $v(t) = u(t)e^{-\gamma t}$ , onde  $u(t)$  é uma função de  $t$  a ser determinada. Com isso,

$$\frac{du}{dt} = e^{\gamma t} \zeta(t), \quad (2.58)$$

cuja a solução é

$$u = u_0 + \int_0^t e^{\gamma t'} \zeta(t') dt'. \quad (2.59)$$

Portanto

$$v = v_0 e^{-\gamma t} + e^{-\gamma t} \int_0^t e^{-\gamma t'} \zeta(t') dt', \quad (2.60)$$

onde  $v_0$  é a velocidade da partícula no instante  $t = 0$ . Tal solução é válida para qualquer função temporal  $\zeta(t)$ . Para a média e a variância da velocidade, usando as propriedades específicas do ruído, conhecendo as propriedades utilizadas anteriormente para força aleatória  $\zeta(t)$ , têm-se respectivamente

$$\langle v \rangle = v_0 e^{-\gamma t} \quad (2.61)$$

e

$$v - \langle v \rangle = e^{-\gamma t} \int_0^t e^{-\gamma t'} \zeta(t') dt'. \quad (2.62)$$

Considerando que  $\langle v(0)\zeta(t) \rangle = 0$ , pode-se multiplicar a equação 2.60 por  $v(0)$ , tomando a média sobre todo o ensemble. Assim,

$$\langle v(0)v(t) \rangle = \langle v^2(0) \rangle e^{-\gamma t}, \quad (2.63)$$

isso mostra a perda de memória do sistema em relação às suas condições iniciais e é consistente com o fato de se considerar o sistema como markoviano, isto é, um sistema no qual o evento futuro depende apenas do evento imediatamente anterior [58]. Tomando o quadrado da equação 2.60 e calculando, novamente, a média sobre o ensemble, levando em consideração a condição  $\langle \zeta(t)\zeta(0) \rangle = \beta\delta(t)$ , obtêm-se

$$\begin{aligned} \langle v^2(t) \rangle &= \langle v^2(0) \rangle e^{-2\gamma t} + \frac{e^{-2\gamma t}}{m^2} \int_0^t \int_0^{t'} e^{\gamma(t'+t'')} \langle \zeta(t')\zeta(t'') \rangle dt' dt'' \\ &= \langle v^2(0) \rangle e^{-2\gamma t} + \frac{\beta}{2\gamma m^2} (1 - e^{-2\gamma t}). \end{aligned} \quad (2.64)$$

Para tempos longos, isto é, no regime estacionário onde  $\langle v \rangle = 0$ , encontra-se o valor de  $\beta$ . Portanto, fazendo  $t \rightarrow \infty$ , chega-se a

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2(t) \rangle = \frac{\beta}{2\gamma m^2}. \quad (2.65)$$

É conhecido, da teoria cinética dos gases, o Teorema da Equipartição de Energia, onde  $(1/2)m\langle v^2 \rangle = (1/2)k_B T$ . Com isso, utilizando esse teorema, obtêm-se

$$\frac{\beta}{2\gamma m^2} = \frac{k_B T}{m} \quad \Rightarrow \quad \beta = 2\gamma m k_B T, \quad (2.66)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Já é conhecido que a distribuição de velocidades satisfaz à equação de Fokker-Plank [59]

$$\frac{\partial}{\partial t} P(v, t) = \frac{\partial}{\partial v} \left( \gamma v + \frac{D_v}{2} \frac{\partial}{\partial v} \right) P(v, t), \quad (2.67)$$

onde  $D_v$  é relacionado com o ruído de forma que

$$D_v = \frac{1}{m^2} \int_0^\infty \langle \zeta(t)\zeta(0) \rangle dt = \frac{\beta}{m^2}. \quad (2.68)$$

Considera-se, por hipótese, que  $v(t)$  seja um processo gaussiano, de forma que a solução estacionária da equação 2.67 deve ser uma distribuição que assume a forma

$$P(v) = \left( \frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}. \quad (2.69)$$

Substituindo esta equação em 2.67, obtêm-se

$$D_v = \frac{2k_B T}{m} \gamma = \frac{\beta}{m^2} \quad (2.70)$$

e

$$\gamma = \frac{1}{2mk_B T} \int_0^\infty \langle \zeta(t)\zeta(0) \rangle dt. \quad (2.71)$$

Portanto,

$$\langle \zeta(t)\zeta(0) \rangle = 2m\gamma K_B T \delta(t), \quad (2.72)$$

que é a forma do Teorema de Flutuação-Dissipação utilizada nesse trabalho para a definição da temperatura simulada. Tendo sido apresentado o formalismo teórico suficiente para a discussão do modelo SSH, modificado para incluir efeitos de temperatura, o capítulo seguinte dedica-se a apresentar esse modelo com a discussão de seus aspectos principais.

## Capítulo 3

### O Modelo Su-Scherieffer-Heeger (SSH)

Neste capítulo apresenta-se a versão modificada do modelo SSH [14] para a inclusão de um campo elétrico externo, o termo de quebra de simetria de Brazovskii-Kirova e efeitos de temperatura na rede. Particularmente, a descrição da forma como os efeitos de temperatura foram inseridos no modelo, é apresentada em uma seção a parte. Além disso, um tratamento acerca da dinâmica de quasi-partículas em polímeros condutores é fornecido com o objetivo de analisar posteriormente a condutividade nesses materiais.

#### 3.1 O Hamiltoniano SSH

Um tratamento para a condutividade em moléculas de poliacetileno foi proposto em 1979 por Su, Scherieffer e Heeger [14]. O modelo proposto mostrou que a condutividade nesses materiais está relacionada com os defeitos topológicos em sua estrutura e que, tais defeitos, surgiam facilmente quando uma amostra do material era exposta à substâncias dopantes [6]. Além disso, mostrou-se que os defeitos estruturais carregados eram móveis pela cadeia na presença de um campo elétrico externo.

Na teoria dos elétrons  $\pi$ , sabe-se que para um íon, que no sistema tratado

aqui é representado por um grupo  $-CH$ , existem seis graus de liberdade por célula unitária. No tratamento para moléculas de *trans*-poliacetileno no modelo SSH, introduziu-se uma simplificação para esse sistema [14, 60]. Tal simplificação foi considerar somente o modo normal de vibração que acopla, predominantemente, os elétrons  $\pi$ . Para uma molécula de *trans*-poliacetileno, isto representa as ligações entre os carbonos que se alongam e encolhem alternadamente. Com isso, projetando as coordenadas iônicas, em um eixo horizontal que se estende pela cadeia, tornando o problema unidimensional, podemos representar o sistema como mostra a figura 3.1.

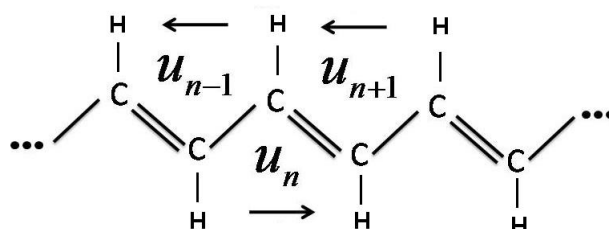


Figura 3.1: Coordenada de deslocamento: Estrutura dimerizada do poliacetileno.

No poliacetileno, os elétrons  $\sigma$  representam as ligações covalentes fortes entre os núcleos carbono-carbono e carbono-hidrogênio, que são da ordem de  $3eV$ . Esta forma de ligação é responsável pela estrutura do poliacetileno. Os elétrons  $\pi$ , por sua vez, tendem a formar ligações menos localizadas, da ordem de  $1eV$ . Tais ligações são formadas pelo *overlap* de dois orbitais atômicos adjacentes  $2P_z$ , perpendiculares ao plano da molécula de poliacetileno. Além disso, as ligações  $\pi$  são consideradas ligações fracas se comparadas as ligações  $\sigma$ . Uma outra característica das ligações  $\pi$  é o fato de elas serem responsáveis pela alternância das ligações simples e duplas, isto é, as mesmas levam a formação de dímeros. Portanto, são responsáveis pela dimerização da cadeia.

As coordenadas  $u_n$ , ilustradas na Figura 3.1, são os deslocamentos dos grupos  $-CH$  projetados no eixo  $x$  para a situação cuja rede não se encontra dimerizada. Para o estado fundamental, que é dimerizado, se  $u_n > 0$ , têm-se, neces-

sariamente,  $u_{n+1} < 0$ . Devido a aproximação onde somente os primeiros vizinhos interagem e, também, a consideração de que o sistema é unidimensional, a coordenada  $u$  é a única necessária para a descrição adequada do sistema. Para uma cadeia dimerizada,  $|u_{n+1} - u_n| \cong 0.08\text{\AA}$  e o parâmetro  $a$  assume o valor aproximado de  $1,40 \times \frac{\sqrt{3}}{2}\text{\AA} \approx 1,22\text{\AA}$ .

Em resumo, o modelo SSH é uma extensão da Aproximação de Tight-Binding. Assim, a interação entre as cadeias é desprezada, fazendo com que o sistema seja unidimensional. Também, o acoplamento entre os elétrons  $\sigma$  e  $\pi$  é desprezado. Um grupo  $CH$ , que possui seis graus de liberdade, é descrito apenas por sua translação na direção da cadeia pela coordenada  $u$ . Os outros cinco graus de liberdade são ignorados, uma vez que em uma aproximação de primeira ordem não estão relacionados a dimerização da cadeia. Finalmente, o acoplamento entre os elétrons  $\pi$  é considerado em uma aproximação de campo médio, isto é, não levando em consideração os efeitos de correlação eletrônica. Na base de orbitais atômicos, para os elétrons  $\pi$ , os elementos de matriz são desconhecidos, com exceção dos primeiros vizinhos.

Tendo sido feita uma introdução à algumas das características principais do modelo SSH, pode-se definir seu Hamiltoniano. Para isso, considera-se inicialmente que os deslocamentos  $u_n$  são pequenos se comparados às ligações entre os átomos de carbono, onde  $u_n \approx 0,04\text{\AA}$ . A energia potencial dos elétrons  $\sigma$  pode ser expandida em série de Taylor cuja soma é truncada em segunda ordem.

$$E_\sigma = E_\sigma(0) + \sum_n \frac{\partial E_\sigma}{\partial(u_{n+1} - u_n)}(u_{n+1} - u_n) + \sum_n \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 E_\sigma}{\partial(u_{n+1} - u_n)^2} (u_{n+1} - u_n)^2 + \dots \quad (3.1)$$

É possível notar que o primeiro termo da expansão é uma constante. Portanto, pode-se defini-lo como sendo zero. O segundo termo é nulo, uma vez que a expansão é feita em relação a um ponto que possui derivada primeira nula. Em razão da simetria apresentada pelas coordenadas  $u_n$ , pode-se definir os coeficientes



dos termos de segunda ordem da expansão iguais a uma constante  $K$ . Com isso, aproximando este potencial ao potencial de um oscilador harmônico, obtêm-se

$$\frac{1}{2} \sum_n K(u_{n+1} - u_n)^2. \quad (3.2)$$

Os elétrons  $\pi$  são aproximados pelo termo de *hopping*, isto é, na Aproximação de Tight-Binding possuem a integral de troca, que é descrita da seguinte maneira:

$$t_{n+1,n} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n), \quad (3.3)$$

onde  $t_0$  é a integral de troca, ressonância, para uma cadeia não dimerizada e  $\alpha$  a constante de acoplamento elétron-fônon. Devido ao fato de o comprimento das ligações variar pouco, a expansão em primeira ordem para a integral de troca é uma boa aproximação, como mostra a figura 3.2.

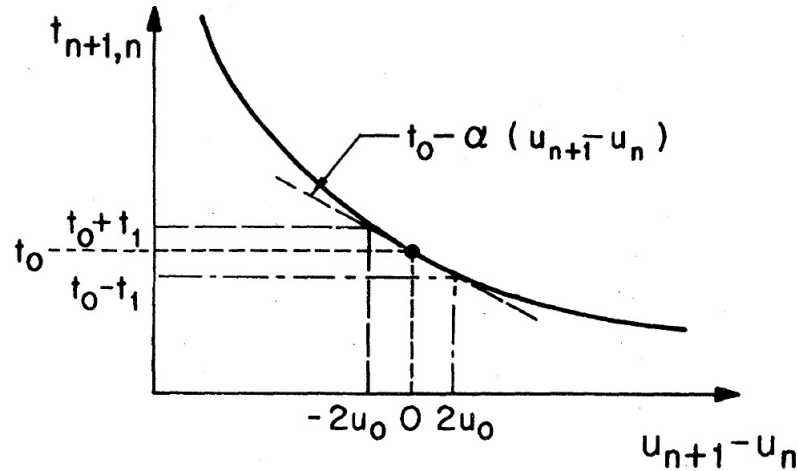


Figura 3.2: Integral de ressonância e sua aproximação em primeira ordem e torno de um ponto de dimerização nulo.

Para a energia cinética associada aos grupos  $CH$  (movimento nuclear), sendo  $M$  a sua massa, defini-se

$$E = \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2. \quad (3.4)$$

Portanto, o Hamiltoniano SSH utilizando o formalismo de segunda quantização,

pode ser escrita como [60]

$$\begin{aligned}
 H &= - \sum_{n,s} (t_{n,n+1} C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + t_{n,n+1}^\dagger C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s}) \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_n K(u_{n+1} - u_n^2) + \sum_n \frac{p_n^2}{2M}.
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

onde  $C_{ns}^\dagger$  ( $C_{n,s}$ ) é um operador em segunda quantização que cria (destrói) elétrons  $\pi$  com spin  $s$  no  $n$ -ésimo sítio da rede. É possível notar que no Hamiltoniano SSH estão presentes somente os termos dos operadores  $O_I$ , isto é, operadores de um elétron, referentes a interação entre primeiros vizinhos, como definido no capítulo anterior.

### 3.2 A Cadeia Dimerizada

A cadeia dimerizada é o modelo mais simples de um polímero semiconductor e, particularmente, caracteriza a estrutura do *trans*-poliacetileno. A cadeia de um polímero condutor é muito extensa, podendo apresentar cerca de 3000 sítios. No modelo SSH, tal sistema pode ser representado por uma cadeia finita de tamanho  $N$  com condições de contorno periódicas. A solução estática para uma cadeia perfeitamente dimerizada foi investigada inicialmente por Su, Schrieffer e Heeger no trabalho original que descreve o modelo SSH [14]. Nesse tipo de solução o termo da energia cinética que compõe o Hamiltoniano SSH é nulo. Para descrever esse sistema considera-se inicialmente que uma rede dimerizada por ser tratada via Aproximação de Born-Oppenheimer, onde as coordenadas  $u_n$  assumem a forma

$$u_n = (-1)^n u, \tag{3.6}$$

o que torna a cadeia totalmente dimerizada para  $u$  sendo uma constante. Reescrevendo o termo de *hopping* dado pela equação 3.3, obtêm-se

$$t_{n,n+1} = t_0 + 2\alpha u (-1)^n, \tag{3.7}$$

onde

$$(u_{n+1} - u_n)^2 = 4u^2. \tag{3.8}$$

Com isso, o Hamiltoniano SSH para o estado fundamental pode ser escrito como

$$H(u) = - \sum_{n,s} (t_0 + 2\alpha u (-1)^n) \left[ C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s} \right] + 2KNu^2. \quad (3.9)$$

Pode-se agora diagonalizar o Hamiltoniano com o objetivo de se obter o espectro eletrônico. Para isso, utiliza-se as seguintes transformadas de Fourier:

$$\begin{aligned} C_{ks}^{c\dagger} &= \frac{i}{\sqrt{N}} \sum_n (-1)^n e^{-ikna} C_{ns}^\dagger, & C_{ks}^c &= \frac{-i}{\sqrt{N}} \sum_n (-1)^n e^{ikna} C_{ns}, \\ C_{ks}^{v\dagger} &= \frac{i}{\sqrt{N}} \sum_n (-1)^n e^{-ikna} C_{ns}^\dagger & e & \quad C_{ks}^c &= \frac{-i}{\sqrt{N}} \sum_n (-1)^n e^{ikna} C_{ns}. \end{aligned} \quad (3.10)$$

Tais transformadas descrevem a zona de Brillouin com  $\frac{-\pi}{2a} \leq k < \frac{\pi}{2a}$ . Para esta zona, pode-se utilizar a propriedade da expansão de Fourier

$$\sum_k (e^{ikan} + (-1)^n e^{ikan}) = 0, \quad (3.11)$$

que é utilizada na inversão das transformação em 3.10. Assim,

$$C_{n,s} = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_k [e^{-ikan} (C_{ks}^v + i(-1)^n C_{ks}^c)]. \quad (3.12)$$

Substituindo agora a transformação 3.12 no Hamiltoniano, obtêm-se

$$\begin{aligned} H^d(u) &= - \sum_{ns} \sum_{kk'} \frac{1}{N} \left\{ t_0 \left[ e^{ika} e^{ian(k-k')} (C_{ks}^v C_{k's}^v - C_{ks}^c C_{k's}^c) \right. \right. \\ &+ e^{-ika} e^{-ian(k-k')} (C_{k's}^{v\dagger} C_{ks}^v - C_{k's}^{c\dagger} C_{ks}^c) \left. \right] \\ &+ 2\alpha u i \left[ e^{ika} e^{ian(k-k')} (C_{ks}^{v\dagger} C_{k's}^c + C_{ks}^{c\dagger} C_{k's}^v) \right. \\ &+ e^{-ika} e^{-ian(k-k')} (C_{k's}^{v\dagger} C_{ks}^c + C_{k's}^{c\dagger} C_{ks}^v) \left. \right] \\ &+ it_0 \left[ (-1)^n e^{ika} e^{ian(k-k')} (C_{ks}^{v\dagger} C_{k's}^c + C_{ks}^{c\dagger} C_{k's}^v) \right. \\ &+ (-1)^n e^{-ika} e^{-ian(k-k')} (C_{k's}^{v\dagger} C_{ks}^c + C_{k's}^{c\dagger} C_{ks}^v) \left. \right] \\ &+ 2\alpha u \left[ (-1)^n e^{ika} e^{ian(k-k')} (C_{ks}^{v\dagger} C_{k's}^v - C_{ks}^{c\dagger} C_{k's}^c) \right. \\ &+ (-1)^n e^{-ika} e^{-ian(k-k')} (C_{k's}^{v\dagger} C_{ks}^v - C_{k's}^{c\dagger} C_{ks}^c) \left. \right] \left. \right\} + 2NKu^2. \quad (3.13) \end{aligned}$$

Efetuando a soma para o índice  $n$ , sabendo que

$$\sum_n e^{ian(k-k')} = \delta_{kk'} \quad (3.14)$$

e

$$\sum_n (-1)^n e^{ian(k-k')} = \sum_n e^{2ian(k-k'+\pi)}, \quad (3.15)$$

o Hamiltoniano assume a forma

$$H^d(u) = \sum_{ks} \left[ 2t_0 \cos(ka) (C_{ks}^{c\dagger} C_{ks}^c - C_{ks}^{v\dagger} C_{ks}^v) + 4\alpha \sin(ka) (C_{ks}^{c\dagger} C_{ks}^v + C_{ks}^{v\dagger} C_{ks}^c) \right] + 2NKu^2. \quad (3.16)$$

Finalmente, para que o Hamiltoniano  $H^d(u)$  possa ser expresso na forma diagonal, é preciso definir os novos operadores  $a_{ks}^c$  e  $a_{ks}^v$  que podem ser escritos como

$$\begin{pmatrix} a_{ks}^v \\ a_{ks}^c \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_k & -\beta_k \\ \beta_k^* & \alpha_k^* \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_{ks}^v \\ c_{ks}^c \end{pmatrix}, \quad (3.17)$$

onde

$$|\alpha_k|^2 + |\beta_k|^2 = 0. \quad (3.18)$$

Calculando os parâmetros  $\alpha_k$  e  $\beta_k$  que diagonalizam o Hamiltoniano, obtêm-se

$$\begin{aligned} \alpha_k &= \left[ \frac{1}{2} \left( 1 + \frac{\epsilon_k}{E_k} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \\ \beta_k &= \left[ \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{\epsilon_k}{E_k} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \sin(k), \end{aligned} \quad (3.19)$$

onde:

$$\begin{aligned} \epsilon_k &= 2t_0 \cos(ka) \\ \Delta_k &= 4\alpha \sin(ka) \\ E_k &= \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta_k^2}. \end{aligned} \quad (3.20)$$

Com isso, o Hamiltoniano se torna diagonal na representação dos operadores  $a_{ks}^c$  e  $a_{ks}^v$  apresentado a seguinte forma

$$H^d(u) = \sum_{ks} E_k (a_{ks}^{c\dagger} a_{ks}^c - a_{ks}^{v\dagger} a_{ks}^v) + 2NKu^2. \quad (3.21)$$

Para essa equação valores de  $E_k > 0$  representam as energias da banda de condução, enquanto valores de  $E_k < 0$  representam as energias da banda de valência. Assim, o *gap* é dado pela diferença entre as energias das bandas de valência e de condução com o valor de  $8\alpha u$ , para o vetor de onda de Fermi  $\vec{k}_F = \pi/2a$  [19]. A energia do estado fundamental é dada pela soma sobre todos os estados ocupados

$$\begin{aligned} E_0(u) &= \sum'_{ks} E_k + 2NKu^2 \\ &= \sum'_{ks} \sqrt{(2t_0 \cos(ka))^2 + (4\alpha u \sin(ka))^2} + 2NKu^2, \end{aligned} \quad (3.22)$$

onde o apóstrofe na somatória representa a soma sobre os estados ocupados. Considerando que o sistema possui um número muito grande de partículas, pode-se aproximar a energia discreta para uma forma contínua, ou seja,

$$\begin{aligned} E_0(u) &= \frac{-2L}{\pi} \int_0^{\frac{\pi}{2a}} \sqrt{(2t_0 \cos(ka))^2 + (4\alpha u \sin(ka))^2} dk + 2NKu^2 \\ &= \frac{4Nt_0}{\pi} E(1 - z^2) + \frac{NKt_0^2 z^2}{2\alpha^2}. \end{aligned} \quad (3.23)$$

Nesta equação  $E(1 - z^2)$  é uma integral elíptica de segunda espécie,  $z = 2\alpha u/t_0$  e  $L = Na$  é o comprimento da cadeia. A expansão da integral elíptica para um valor pequeno de  $z$  assume a forma

$$E_0(z) = \frac{-4Nt_0}{\pi} \left[ 1 + \frac{1}{2} \left( \frac{\ln(4)}{|z|} - \frac{1}{2} \right) z^2 + \dots \right] + \frac{NKt_0^2 z^2}{2\alpha^2}. \quad (3.24)$$

A energia  $E_0(u)$  possui um máximo local quando  $u = 0$  e a energia dos elétrons  $\sigma$  é sempre maior que a energia dos elétrons  $\pi$ , onde  $u = 0$  representa uma cadeia não dimerizada. A figura 3.3 representa o comportamento da energia em função da coordenada  $u$ . É possível perceber que existem dois mínimos, estes são associados a dupla degenerescência do estado fundamental do poliacetileno perfeitamente dimerizado. Truncando a expansão da integral elíptica, para um valor pequeno de  $z$ , obtêm-se um valor  $u_0$  que minimiza a energia, isto é,

$$u_0 = \frac{2t_0}{\alpha} \exp \left[ - \left( 1 + \frac{\pi K t_0}{4\alpha^2} \right) \right]. \quad (3.25)$$

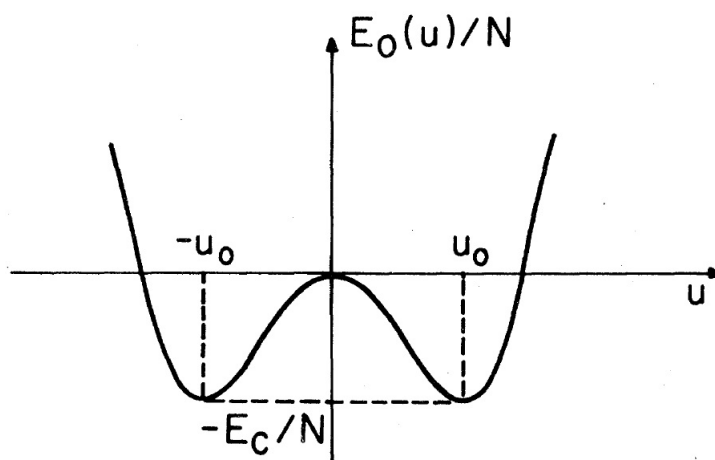


Figura 3.3: Energia total de uma cadeia de poliacetileno dimerizada: energia do grupo  $CH$  em função da coordenada  $u$ . Note os dois mínimos associados à quebra espontânea de simetria e o estado fundamental duplamente degenerado.

Com  $u_0$  sendo o valor que minimiza  $E(u)$ . Portanto, pode-se escrever a densidade de estados por spin da cadeia totalmente dimerizada

$$\rho(E) = \frac{L}{2\pi \left| \frac{dE_k}{dk} \right|} = \begin{cases} \frac{N}{\pi} \frac{|E|}{\sqrt{(4t_0 - E^2)(E^2 - \Delta_0^2)}} & \text{se } \Delta_0 \leq |E| \leq 2t_0, \\ 0 & \text{nos outros casos.} \end{cases} \quad (3.26)$$

Associado a dupla degenerescência do estado fundamental, existe uma excitação elementar que corresponde a uma “parade de domínio”. Esta parede de domínio é chamada de sóliton, cujas principais características foram apresentadas no capítulo 1. As equações apresentadas até aqui, no presente capítulo, resumem a teoria do modelo SSH. O trabalho original apresenta a solução estática para uma rede perfeitamente dimerizada e, também, a formulação da teoria de sólitons em cadeias de poliacetileno. Esse modelo é o mais simples utilizado para descrever a condutividade em cadeias de poliacetileno. No entanto, para a análise da dinâmica dos portadores de carga nesse material, como resultado da influência de um campo elétrico externo, além do estudo dos efeitos de temperatura em polímeros condutores, objeto de estudo deste trabalho, este modelo deve ser estendido. As seções seguintes desse capítulo tratam da modificação do modelo SSH para contemplar tais efeitos externos.

### 3.3 Inclusão do Campo Elétrico e o Termo de Quebra de Simetria

A primeira modificação no modelo SSH foi feita para que efeitos de um campo elétrico externo fossem levados em consideração. Este campo é simulado via inclusão do potencial vetor  $\mathcal{A}$  modificando a equação 3.3, que passa a ser definida como

$$t_{n,n+1} = e^{-i\gamma\mathcal{A}} [t_0 - \alpha y_n], \quad (3.27)$$

com  $y_n \equiv u_{n+1} - u_n$ ,  $\gamma = ea/(\hbar c)$  onde  $(e)$  é o valor da carga eletrônica,  $(a)$  a constante da rede e  $(c)$  a velocidade da luz. O campo elétrico é então dado por:

$$E = \frac{-1}{c} \dot{\mathcal{A}}. \quad (3.28)$$

A implementação do campo elétrico, através do potencial vetor, é conveniente pelo fato de que o sistema possui condições de contorno periódicas. Percebeu-se que introduzir o campo elétrico abruptamente no sistema, isto é, iniciar a simulação já utilizando o valor de campo desejado, trás erros numéricos a simulação, na maioria dos casos, as quasi-partículas eram aniquiladas em poucos fentosegundos. Tal problema foi corrigido modelando-se o potencial vetor para que o mesmo atue de maneira adiabática no sistema, de forma que

$$\mathcal{A}(t) = \begin{cases} 0 & \text{se } t < 0, \\ \frac{-1}{2}cE \left[ t - \frac{\tau}{\pi} \text{sen} \left( \frac{\pi t}{\tau} \right) \right] & \text{se } 0 \leq t < t_f, \\ -c \left( t - \frac{\tau}{2} \right) & \text{se } \tau \leq t < t_f, \\ \frac{-1}{2}cE \left[ t + t_f - \tau + \frac{\tau}{\pi} \text{sen} \left( \frac{\tau}{\pi} (t - t_f + \pi) \right) \right] & \text{se } t_f \leq t < t_f + \tau, \\ -cEt_f & \text{se } t \geq t_f + \tau. \end{cases} \quad (3.29)$$

O parâmetro  $\tau$  representa o tempo para o qual o campo elétrico atua no sistema e o parâmetro  $t_f$  defini o passo da iteração no qual o campo elétrico será desligado.

Para o caso em que o sistema tratado possui simetria *cis*, deve-se adicionar um termo de quebra de simetria à amplitude de probabilidade  $t_{n+1,n}$ , o qual recebe

o nome de termo de quebra de simetria de Brazovskii-Kirova [17], representado aqui por  $\delta_0$ . Este, por sua vez, depende da composição do material analisado. Para adiciona-lo ao modelo, deve-se reescrever a equação 3.27 da seguinte maneira:

$$t_{n,n+1} = e^{-i\gamma A} [(1 + (-1)^n \delta_0) t_0 - \alpha y_n]. \quad (3.30)$$

### 3.4 Dinâmica Molecular: As Equações de Movimento

Para que a evolução temporal do sistema seja possível, inicialmente deve-se construir um estado inicial totalmente auto-consistente com relação aos graus de liberdade dos elétrons e dos fônons [61]. Após isto, a evolução temporal é obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger dependente do tempo. Para a evolução temporal da rede, considere as equações de Euler-Lagrange

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{u}_n} \right) - \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial u_n} = 0. \quad (3.31)$$

O valor esperado para a Lagrangiana pode ser obtido em através da equação 3.5,

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \langle T \rangle - \langle V \rangle \\ &= \sum_n \frac{M}{2} \dot{u}_n^2 \langle \psi | \psi \rangle - \sum_n \frac{K}{2} (u_{n+1} - u_n) \langle \psi | \psi \rangle \\ &= \sum_{ns} [t_0 - \alpha (u_{n+1} - u_n)] \langle \psi | (C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + C_{ns}^\dagger C_{n+1,s}) | \psi \rangle, \end{aligned} \quad (3.32)$$

onde o último termo representa o valor esperado para o Hamiltoniano eletrônico.

A equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial \psi_k}{\partial t} = H_e \psi_k \quad (3.33)$$

pode ser resolvida formalmente como

$$\psi_k(t) = \exp \left[ \int_0^t \frac{H_e(t')}{\hbar} dt' \right] \psi_k(0), \quad (3.34)$$

onde  $H_e(t')$  é o Hamiltoniano eletrônico em um determinado instante  $t'$ . De forma geral

$$\psi_k(t + dt) = \exp \left[ \frac{-i}{\hbar} H_e(t) dt \right] \psi_k(t). \quad (3.35)$$



Como as autofunções da equação de Schrödinger formam uma base completa, podemos expandir  $\psi_k(t)$  da seguinte forma:

$$\psi_k(t) = \sum_l C_{lk} \phi_l(t), \quad (3.36)$$

na qual o coeficiente  $C_{lk} = \langle \phi_l | \psi_k \rangle$ , sendo  $\{\phi_l\}$  e  $\{\varepsilon_l\}$  os conjuntos de autofunções e autoestados do Hamiltoniano eletrônico em um determinado instante de tempo  $t$ .

Com isso, substituindo  $\psi_k(t)$  na equação 3.35, obtêm-se

$$\psi_k(n, t + dt) = \sum_l \left[ \sum_m \phi^*(m, t) \psi_k(m, t) \right] \exp \left[ \frac{-i}{\hbar} \varepsilon_l dt \right] \phi_l(n, t). \quad (3.37)$$

Portanto, conhecendo-se um conjunto de autoestados  $\{\psi_k\}$  no instante  $t$ , pode-se calcular  $\{\psi_k\}$  no instante  $t + dt$ .

Para a representação do valor esperado do Hamiltoniano eletrônico, na descrição da dinâmica da rede, é possível expressá-lo de forma mais conveniente, em termos dos autoestados em um dado instante  $t$ . Para isso, considere

$$B_{n,n'} \equiv \sum_{ks}' \psi_{ks}^*(n, t) \psi_{ks}(n', t), \quad (3.38)$$

em que o apóstrofe do somatório indica uma soma sobre os estados ocupados, uma vez que somente tais estados compõem o determinante de Slater. Assim,

$$\langle H_e \rangle = - \sum_n^n [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)] (B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*), \quad (3.39)$$

o que permite reescrever o valor esperado para a Lagrangiana

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \sum_n \frac{M}{2} \dot{u}_n^2 - \sum_n \frac{K}{2} (u_{n+1} - u_n) \\ &+ \sum_n [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)] (B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*). \end{aligned} \quad (3.40)$$

A dinâmica da rede é dada pela solução da equação 3.31, para o valor esperado da Lagrangiana  $\langle L \rangle$  expresso em 3.40. Portanto, obtêm-se

$$M \ddot{u}_n = F_n(t), \quad (3.41)$$

onde

$$F_n(t) = -K[2u_n(t) - u_{n+1}(t) - u_{n-1}(t)] + \alpha[(B_{n,n+1} + B_{n-1,n}) + (B_{n+1,n} + B_{n,n-1})]. \quad (3.42)$$

Utilizando a definição da derivada temporal, para  $u_n$  tem-se

$$\dot{u} = \frac{u_n(t+dt) - u_n(t)}{dt}, \quad (3.43)$$

obtêm-se para as equações da rede

$$u_n(t+dt) = u_n(t) + \dot{u}_n(t)dt \quad (3.44)$$

e, também,

$$\begin{aligned} \dot{u}_n(t+dt) &= \dot{u}_n(t) + \ddot{u}_n(t)dt \\ &= \dot{u}_n(t) + \frac{F_n(t)}{M}dt. \end{aligned} \quad (3.45)$$

Portanto, partindo-se de um estado inicial auto-consistente pode-se evoluir o sistema para a análise da dinâmica de quasi-partículas na rede. Para isso, é necessário determinar as auto-energias  $\varepsilon_l$  e os autoestados  $\phi_l$  do Hamiltoniano eletrônico em cada iteração. Em resumo, a equação 3.37 junto as equações 3.44 e 3.45 caracterizam o modelo para o tratamento dinâmico para uma cadeia de um polímero condutor.

Considerando agora a construção do estado inicial, defini-se inicialmente a condição de estacionaridade, ou seja,  $du_n/dt = 0$ . Com isso, a Lagrangiana é escrita como

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= - \sum_n \frac{K}{2} (u_{n+1} - u_n)^2 \langle \psi | \psi \rangle \\ &\quad + \sum_{ns} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)] \langle \psi | (C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + C_{ns}^\dagger C_{n+1,s}) | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (3.46)$$

Usando a definição  $y_n \equiv u_{n+1} - u_n$  e a equação 3.38 obtêm-se

$$\langle L \rangle = - \sum_n \frac{K}{2} y_n^2 + \sum_{ns} (t_0 - \alpha_n) (B_{n+1,n} + B_{n+1,n}^*). \quad (3.47)$$

Para este caso, as equações de Euler-Lagrange são escritas como

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial y_n} = 0, \quad (3.48)$$

o que leva a

$$y_n = -\frac{\alpha}{K}(B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*). \quad (3.49)$$

No entanto, devido ao fato de o sistema possuir condições de contorno periódicas, a condição a seguir deve ser satisfeita

$$\sum_n y_n = 0. \quad (3.50)$$

Portanto, faz-se necessário a adição de um termo a equação 3.49. Assim,

$$y_n = -\frac{\alpha}{K}(B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*) + \frac{\alpha}{NK} \left[ \sum_n (B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*) \right]. \quad (3.51)$$

Escrevendo o Hamiltoniano a partir de um conjunto arbitrário de posições  $\{y_n\}$ , resolvendo a equação de Schrödinger independente do tempo

$$H_{ele}|\psi_k\rangle = E_{ele}|\psi_k\rangle \quad (3.52)$$

e, em seguida, utilizando a equação 3.51, obtêm-se um novo conjunto de coordenadas  $\{y_n\}$  em um processo iterativo repetido até que o estado inicial obtido seja auto-consistente.

### 3.5 A Inclusão da Temperatura

Finalmente, para que efeitos de temperatura sobre a rede sejam levados em consideração, o modelo SSH deve sofrer uma alteração para contemplar tais efeitos. Para isso, a temperatura é inserida na parte da rede, de forma que essas alterações sejam implementadas na parte clássica do modelo. Com isso a influência da temperatura sobre a parte eletrônica do sistema é feita indiretamente por meio de termos de acoplamento, como o termo expresso na equação 3.38.

Os efeitos de temperatura na rede foram simulados utilizando o formalismo da equação de Langevin [59], como descrito na última seção do capítulo anterior. Aqui utiliza-se um sinal estocástico  $\zeta(t)$  mais conhecido como “ruído branco”. Tal nomenclatura deve-se ao fato de que a intensidade espectral de um sinal é definida como a transformada de Fourier da função de auto-correlação. Aqui, o ruído  $\zeta(t)$  possui como função de correlação uma delta de Dirac. Como a transformada de Fourier de uma delta é constante, entende-se que todas as frequências estão presentes com a mesma intensidade, o que caracteriza a luz branca. Duas propriedades importantes deste tipo de sinal são:

$$\langle \zeta(t) \rangle \equiv 0 \quad (3.53)$$

e

$$\langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle = \Gamma\delta(t - t'), \quad (3.54)$$

onde  $\Gamma$  é uma constante de amortecimento [59].

Portanto, altera-se a equação 3.41 definindo uma nova força  $\tilde{F}_n(t)$ , de maneira que

$$M\ddot{u} = -\Gamma\dot{u}_n + \zeta(t) + F_n(t) \equiv \tilde{F}_n(t). \quad (3.55)$$

Assim, para simulação de efeitos de temperatura na rede, basta somar termos proporcionais  $\zeta$  e  $\Gamma$  à força dada pela equação 3.42. A partir da definição das quantidades  $\zeta$  e  $\Gamma$  pode-se definir um valor para a temperatura [59], como mostrado no capítulo anterior. Considerando as modificações implementadas no modelo SSH mostradas nesse capítulo, pode-se analisar a estabilidade de quasi-partículas em cadeias de poliacetileno e sua relação com a condutividade nesse material. O próximo capítulo é dedicado a esse tipo de análise.

## Capítulo 4

# Efeitos térmicos sobre a Estabilidade de Quasi-Partículas

Neste capítulo analisa-se a estabilidade dos portadores de carga, em cadeias poliméricas conjugadas, com relação à efeitos térmicos. Para tal, as quasi-partículas sóliton, pólaron e bipólaron são submetidas a diferentes regimes de temperatura e campo elétrico externo. Além disso, a estabilidade de pólarons é investigada em cadeias com simetria *trans* e *cis*. Discute-se também a relação da temperatura com o campo elétrico crítico para o qual o portador de carga é aniquilado.

Sabe-se que a velocidade, além da estabilidade, dos portadores de carga em cadeias de polímeros condutores está intimamente relacionada com a condutividade desses materiais. Surge naturalmente então a necessidade de se analisar a dinâmica desses portadores quando efeitos de temperatura são considerados. Portanto, investiga-se aqui a velocidade e o deslocamento dos portadores de carga em cadeias de poliacetileno com simetria *cis* e *trans*. Tal análise é feita como forma de sugerir ganho ou perda de condutividade do material sob determinados regimes de campo elétrico e temperatura.

## 4.1 Parâmetros Utilizados nas Simulações

Como o objetivo deste trabalho é analisar a estabilidade dos portadores carga, torna-se conveniente definir um parâmetro de ordem (valor médio) para o comprimento de ligação e para a densidade de carga que suaviza o perfil “dente de serra” apresentado por ambos. Para a densidade de carga

$$\begin{aligned}\rho_s(n, t) &= e \sum_{ks} \psi_{ks}^*(n, t) \psi_{ks}(n, t), \\ \rho_n &= \sum_s \rho_s(n, t)\end{aligned}\quad (4.1)$$

o parâmetro de ordem é dado por

$$\bar{\rho}_i = 1 - \frac{\rho_{i-1} + 2\rho_i + \rho_{i+1}}{4}.\quad (4.2)$$

Já para o comprimento de ligação, o parâmetro de ordem é escrito como

$$\bar{y}_i = \frac{(-1)^i}{4} (y_{i-1} - 2y_i + y_{i+1}).\quad (4.3)$$

Para a investigação da relação entre efeitos de temperatura sobre a dinâmica dos portadores de carga em polímeros conjugados, calcula-se uma média cíclica através da posição da quasi-partícula na cadeia. Devido as condições de contorno periódicas adotadas, o cálculo de uma média simples resultaria em uma estimativa falsa para a posição do portador de carga. Considerando a cadeia fechada, isto é, que o início estaria ligado com o fim da mesma, a média cíclica  $\langle \xi \rangle_c$  para uma quantidade qualquer  $\xi$  é dada por:

$$\langle \xi \rangle_c = \frac{N}{2\pi} \left[ \sum_{n=1}^N \xi_n e^{i \frac{2\pi}{N} n} \right].\quad (4.4)$$

Para calcular a posição dos portadores de carga foi feita aqui uma média cíclica com a densidade de carga. Já que deseja-se obter as condições em que a carga é dissociada, o cálculo da posição do centro de carga é mais conveniente se comparada ao cálculo da posição utilizando comprimento de ligação.

Os valores utilizados para as constantes presentes no modelo são:  $t_0 = 2.5eV$ ,  $K = 21eV\text{\AA}^{-2}$ ,  $\alpha = 4.1eV\text{\AA}^{-1}$ ,  $a = 1.22\text{\AA}$ ,  $M = 1349.14eV \times fs^2/\text{\AA}^2$  e  $\hbar\omega_Q = \sqrt{4K/M} = 0.16eV$  para o *trans*-poliacetileno [62]. Para o *cis*-poliacetileno foram usada as mesmas constantes citadas anteriormente além do termo de quebra de simetria de Brazovskii-Kirova  $\delta_0 = 0.05eV$  [61, 63–65]. Também utilizou-se cadeias de poliacetileno com 300 sítios. O tempo total de simulação foi de  $500fs$ . Considera-se que os resultados obtidos aqui, para sistemas analisados em cadeias de *cis*-poliacetileno, sejam válidos para outros polímeros condutores cuja a cadeia principal possua a mesma simetria. Com isso, utilizando as grandezas apresentadas nesta seção, pode-se realizar a análise gráfica de forma que a estabilidade dos portadores de carga possa ser investigada.

## 4.2 Implementação do Campo Elétrico e da Temperatura

Alguns trabalhos realizados recentemente, analisando efeitos de temperatura em polímeros condutores, mostram resultados investigados em um estado transiente de termalização, isto é, o tempo de simulação total não foi suficiente para que todos os sítios da cadeia estivessem a mesma temperatura [29, 64–66]. Claramente tais resultados não descrevem adequadamente, ao menos quantitativamente, a fenomenologia associada a efeitos térmicos em polímeros conjugados, visto que todos os regimes de temperatura abordados são muito menores do que os descritos.

A constante de arrasto  $\Gamma$ , utilizada no teorema flutuação-dissipação para a introdução de efeitos de temperatura no modelo SSH modificado, mostrada no capítulo anterior, determina o tempo necessário para a termalização da cadeia. Para a molécula do polímero condutor polidiacetileno valor obtido experimentalmente para a constante de arrasto é  $\Gamma = 0.01\omega_q$  [67], onde

$$\omega_q = 2\sqrt{\frac{K}{M}} = 0.25fs^{-1}. \quad (4.5)$$

Este valor para  $\Gamma$  foi utilizado nas simulações realizadas nas referências [29, 64–

66], onde o tempo total de simulação variou de  $400fs$  à  $600fs$  para cadeias de poliacetileno contendo 200 sítios.

Nas simulações realizadas aqui, com o objetivo de se analisar a estabilidade de portadores de carga, também foi utilizado este valor experimental para a constante de arrasto  $\Gamma$ . Obteve-se então que o tempo mínimo necessário para que uma cadeia de poliacetileno contendo 300 sítios, para ambas as simetrias, fosse termalizada é de no mínimo  $1500fs$  para temperaturas maiores do que  $100K$ . Este tempo de simulação foi obtido considerando as velocidades iniciais de cada sítio da cadeia nulas. De fato, esta distribuição de velocidades dos sítios simula uma cadeia à temperatura  $0K$ . Com o objetivo de reduzir o tempo total de simulação, além de se analisar a estabilidade e a dinâmica das quasi-partículas em regimes corretos de temperatura, foi fornecida inicialmente uma distribuição de velocidades, respectivas a cada temperatura, para os sítios. Tal distribuição foi retirada do último passo das simulações cuja cadeia de poliacetileno foi termalizada em  $1500fs$  para cada valor de temperatura simulada. As temperaturas  $T$  utilizadas nesse trabalho foram  $0K$ ,  $10K$ ,  $20K$ ,  $30K$ ,  $40K$ ,  $50K$ ,  $100K$ ,  $150K$ ,  $200K$ ,  $250K$  e  $300K$ .

É sabido que ao inciar a simulação com o valor total do campo elétrico externo que se deseja simular trás erros numéricos a mesma. Tais erros algumas vezes ocasionam a aniquilação indevida do portador de carga presente na cadeia. A forma encontrada para tratar o problema consiste em ligar o campo elétrico de maneira adiabática. Este procedimento foi realizado de forma que nos primeiros  $20fs$  o campo elétrico externo simulado atinja o valor máximo. A figura 4.1 mostra a maneira como o campo elétrico foi introduzido no sistema.

Neste trabalho, a unidade de campo elétrico  $E_0$  é definido como  $E_0 = 1,3 \times 10^2 mV/\text{\AA}$ . Nas simulações foram utilizados os seguintes valores de campo elétrico  $|E|$ :  $0$ ,  $0,005E_0$ ,  $0,01E_0$ ,  $0,015E_0$ ,  $0,02E_0$ ,  $0,025E_0$ ,  $0,03E_0$ . Estes valores correspondem respectivamente a  $0mV/\text{\AA}$ ,  $0,65mV/\text{\AA}$ ,  $1,3mV/\text{\AA}$ ,  $1,95mV/\text{\AA}$ ,  $2,6mV/\text{\AA}$ ,  $3,25mV/\text{\AA}$  e  $3,9mV/\text{\AA}$ . Sabe-se que o campo elétrico crítico experimentalmente aceito para o poliacetileno, isto é, o valor máximo ao qual uma amostra



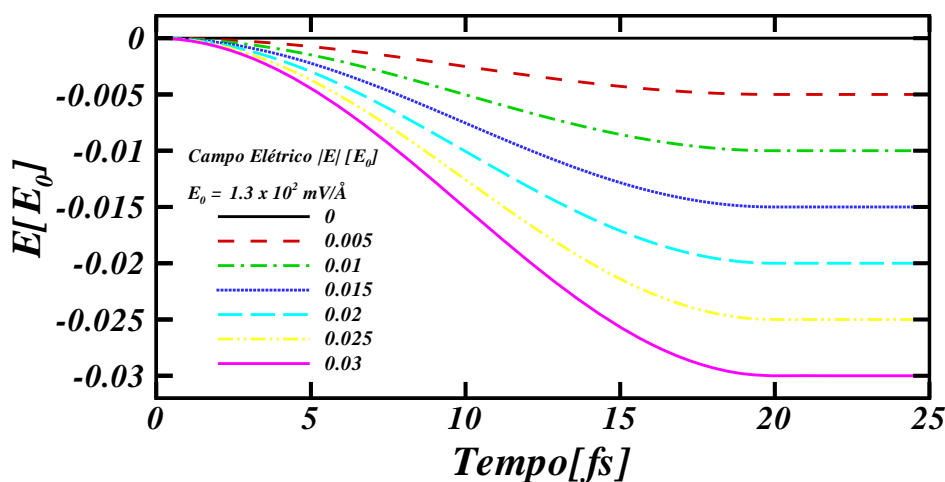


Figura 4.1: Todos os valores de campo elétrico simulado ligados de maneira adiabática.

de poliacetileno pode ser exposta sem que se descaracterize, é de aproximadamente  $2,6 mV/\text{\AA}$  [45, 68, 69]. No entanto, utilizou-se valores maiores para investigar a influência da temperatura em relação ao campo crítico para a perda de estabilidade dos portadores de carga.

### 4.3 Estabilidade de Quasi-Partículas em Simetria Trans

Nesta seção analisa-se a estabilidade das quasi-partículas sobre influência dos efeitos de temperatura em cadeias de *trans*-poliacetileno. Além disso, uma investigação acerca da dinâmica dos portadores de carga nesse material em função de diferentes regimes de campo elétrico externo e temperatura também é realizada.

#### 4.3.1 Sóliton Carregado

Sabe-se que o poliacetileno foi o primeiro polímero condutor sintetizado. Shirakawa inicialmente o obteve em sua forma mais estável, o *trans*-poliacetileno [3]. Dessa maneira, espera-se que um estudo acerca da estabilidade de portadores de carga em polímeros condutores considere este tipo de simetria. Como mostrado no primeiro capítulo, o sóliton é uma parede de domínio móvel que separa duas

estruturas de diferentes arranjos de ligação, estando assim associado ao estado duplamente degenerado do *trans*-poliacetileno.

Neste tipo de defeito ocorre uma inversão no padrão de dimerização da cadeia criando duas fases perfeitamente distinguíveis. Além disso, as ligações simples diminuem de tamanho enquanto as duplas aumentam de tamanho, o que resulta nessa inversão da fase de dimerização. A figura 4.2 (a) mostra o parâmetro de ordem para o comprimento de ligação, onde é possível observar a inversão no padrão de dimerização. A figura 4.2 (b) mostra o parâmetro de ordem para a densidade de carga de um sóliton carregado.

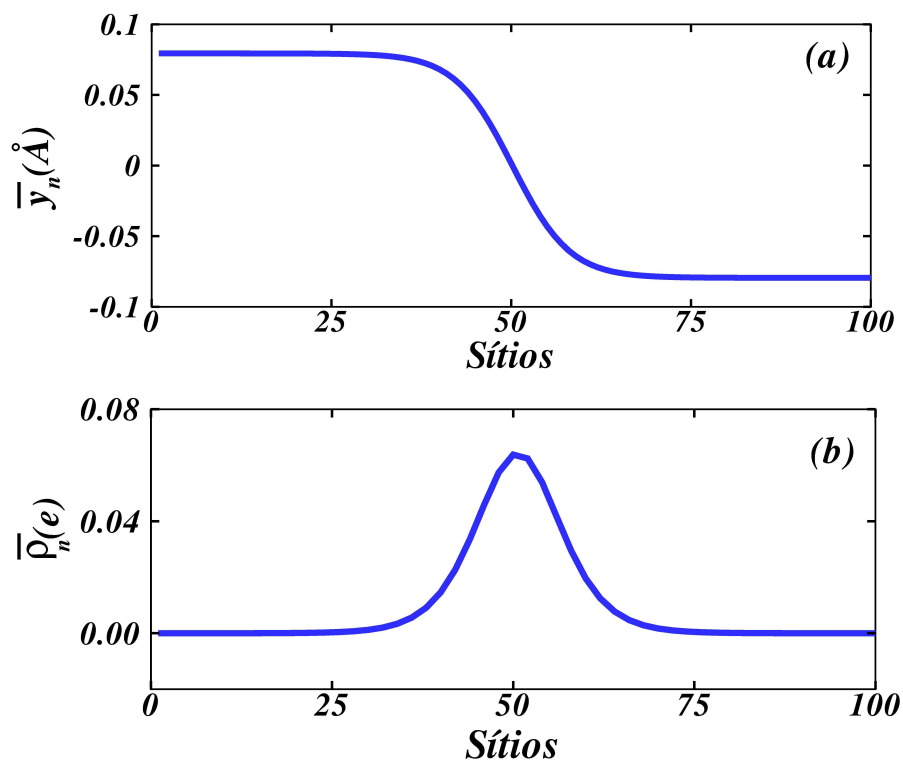


Figura 4.2: (a) Parâmetro de ordem para o comprimento de ligação e (b) parâmetro de ordem para a densidade de carga de um sóliton carregado.

Para a análise da estabilidade de sólitons em cadeias de *trans*-poliacetileno, inicialmente considerou-se a evolução temporal da densidade de carga para o caso em que o valor de campo elétrico é maior que o valor crítico,  $|E| = 3.95mV/$ , com temperatura  $T = 0K$ , como mostra a Figura 4.3 (a). Este caso mostra o procedimento realizado para a obtenção de todos os resultados apresentados nesse

trabalho. Desde o início da simulação, o campo elétrico é ligado adiabaticamente fazendo com que o portador de carga se movimente pela cadeia em uma direção preferencial. Para esse valor de campo elétrico, o sóliton é perfeitamente estável e que, após o instante  $100fs$ , a velocidade de saturação foi atingida, isto é, o sóliton adquire a velocidade máxima para o dado valor de campo elétrico, o que pode ser visto de acordo com a figura 4.3 (a). Nesta figura nota-se também a existência de fônons na rede devido exclusivamente a ação do campo elétrico.

Nas figuras 4.3 (b) e 4.3 (c) é possível notar a presença de fônons produzidos pelo campo elétrico e também pelos efeitos térmicos. Através dessas figuras também é possível perceber que, quando efeitos de temperatura são considerados, o movimento do sóliton é amortecido devido a interação dessa quasi-partícula com os fônons da rede produzidos pelos efeitos térmicos. Para temperaturas maiores do que  $50K$ , associado ao deslocamento sistemático do sóliton como resposta ao campo elétrico aplicado, nota-se claramente o movimento browniano ocasionado pela flutuação aleatória imposta à posição dos sítios (simulação da temperatura) de acordo com a figura 4.3 (c). A competição entre as duas tendências de movimento é o que gera o padrão oscilatório na evolução temporal de  $\bar{y}_n$  para o sóliton.

Para a investigação dos efeitos de temperatura sobre a estabilidade de sólitons, considerou-se inicialmente o campo elétrico crítico para a perda de estabilidade á temperatura  $0K$ . Com este valor de temperatura o sóliton é aniquilado para  $|E| = 10,4mV/\text{Å}$ . Considera-se aqui que um portador de carga perde a estabilidade quando o perfil característico da densidade de carga deixa de ser observado. Como discutido anteriormente, o campo elétrico crítico para que uma amostra de poliacetileno se descaracterize é de  $\approx 2,6mV/\text{Å}$ . Como o regime de campo elétrico para a perda de estabilidade do sóliton é maior e, além disso, fora da realidade, pode-se afirmar que o sóliton é estável para qualquer regime de campo elétrico no qual uma amostra de poliacetileno é submetida. A Figura 4.4 mostra a evolução temporal da densidade de carga para um sóliton no regime de campo elétrico  $3,95mV/$  e temperatura  $300K$ . Nota-se que o padrão característico da densidade de carga é mantido

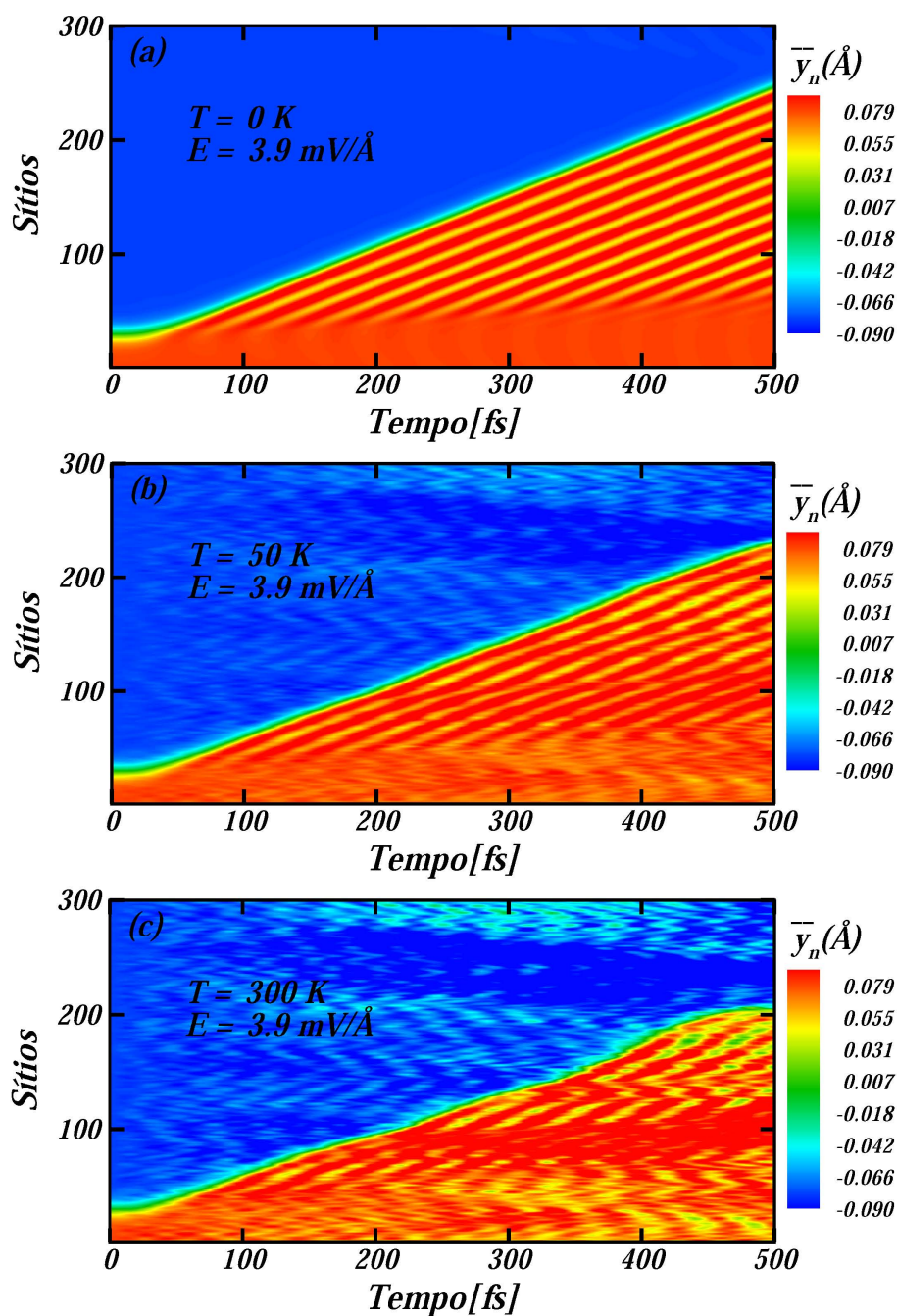


Figura 4.3: Evolução temporal para  $\bar{y}_n$  de um sóliton carregado para (a) 0K (b) 50K e (c) 300K.

durante toda a simulação, com a quasi-partícula realizando movimento browniano devido as oscilações térmicas dos sítios.

A figura 4.5 (a) mostra a evolução temporal dos níveis de energia de uma

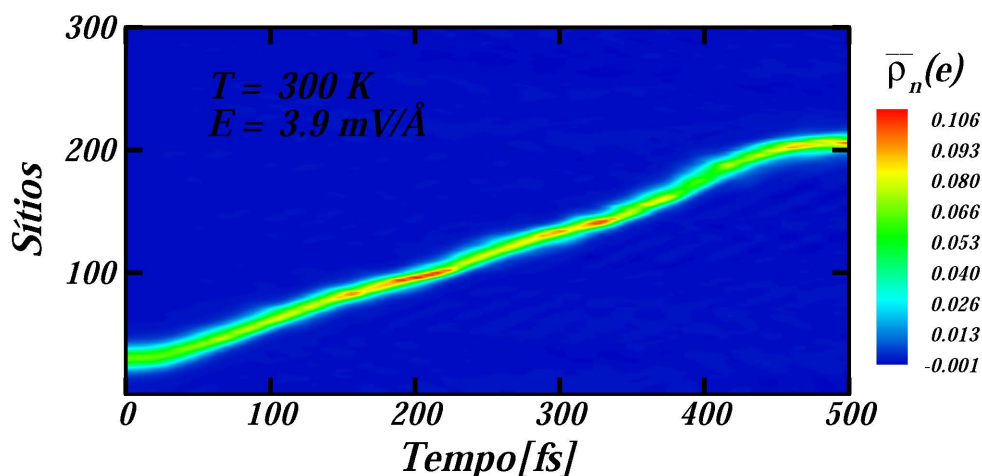


Figura 4.4: Evolução temporal da densidade de carga de um sóliton.

cadeia de *trans*-poliacetileno contendo um sóliton carregado a temperatura  $0K$ . Observa-se, desde o início da simulação, uma configuração de estrutura de bandas característica de um *trans*-poliacetileno com um defeito estrutural do tipo sóliton, isto é, existe um distanciamento entre as bandas de valência e condução, gap, pertinente a um material semiconductor com um nível de energia localizado aproximadamente no centro dessa região. Observam-se também a existência de pequenas flutuações nos níveis de energia dentro das bandas. Tais flutuações são causadas pelo movimento aleatório da rede. Devido a termos de acoplamento como o da equação 3.38, a mudança de posição dos sítios na rede faz com que os orbitais se disponham diferentemente, gerando o padrão mostrado na 4.5 (a). Na figura 4.5 (b) é mostrada a evolução temporal dos níveis de energia para o sistema à temperatura de  $300K$ . Existem flutuações mais acentuadas do que no caso anterior dos níveis de energia em todos os instantes da simulação. Tais flutuações ocorrem devido aos efeitos de temperatura, pois em sistemas onde estes efeitos não são considerados, como no caso mostrado na figura 4.5 (a), estas flutuações não são observadas.

Com o propósito de se apresentar uma descrição teórica para a dependência da dinâmica dos portadores de carga com relação a efeitos de temperatura e campo elétrico, foi investigada a influência de tais efeitos na trajetória e na velocidade

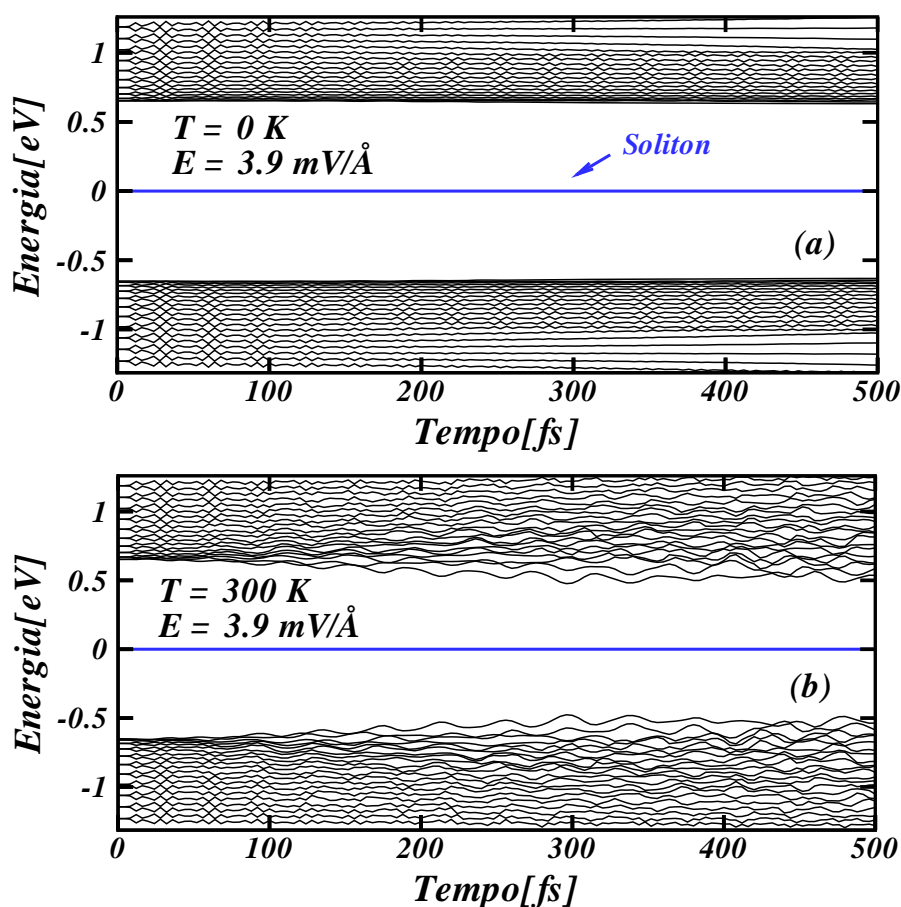


Figura 4.5: Evolução temporal dos níveis de energia para (a) 0K e (b) 300K.

dos portadores de carga em moléculas de poliacetileno. Para caracterizar os efeitos de temperatura nessas grandezas inicialmente definiu-se o comprimento da cadeia como  $L = N \times a$ , onde  $N$  é o número de sítios e  $a = 1,22\text{\AA}$  a distância entre eles. Analisou-se então a evolução temporal da densidade de carga para vários regimes de temperatura, como mostrado na figura 4.6. Percebe-se que, devido às oscilações térmicas dos sítios da cadeia, o sóliton apresenta movimento browniano e tem seu movimento amortecido para todos os valores de temperatura, quando comparados ao caso onde a temperatura é  $= 0K$ . No entanto, analisando-se os primeiros  $100fs$  de simulação, é possível perceber que o banho térmico ao qual a molécula de *trans*-poliacetileno está imersa pouco interfere na trajetória do sóliton. Tal característica se deve ao fato de que, mesmo fornecendo uma distribuição de velocidades não

nula para os sítios, a cadeia leva aproximadamente  $100fs$  para estar totalmente termalizada. Por tanto, analisando as trajetórias do sóliton  $x_{soliton}$  para ambos os regimes de campo elétrico, o amortecimento no movimento dessa quasi-partícula sugere uma perda de condutividade do material para instantes de tempo maiores do que  $100fs$ .

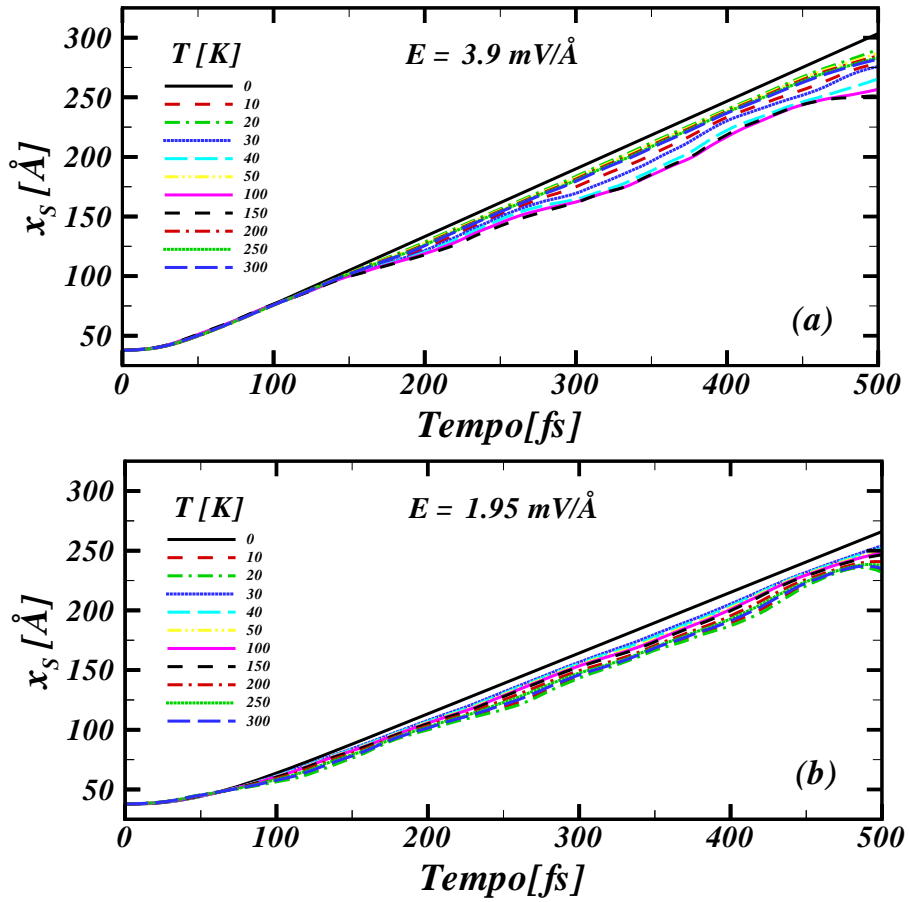


Figura 4.6: Trajetória do sóliton para (a)  $3,9mV/\text{Å}$  e (b)  $1,95mV/\text{Å}$ .

Na figura é 4.7 (a) é mostrada a velocidade média do sóliton  $\bar{v}_{soliton}$  em função da temperatura do sistema e a 4.7 (b) mostra  $\bar{v}_{soliton}$  em função do campo elétrico externo aplicado. Estas figuras resumem um resultado importante: a existência de dois regimes de velocidade quando efeitos de temperatura e de campo elétricos são levados em consideração juntos. Esses regimes são chamados de sub-sônico, quando a velocidade do portador de carga é menor que  $v_S = 0.15\text{Å}/fs$ , e

supersônico quando a velocidade é maior que  $v_S$ .  $v_S$  é a velocidade do som no poli-acetileno [49]. A figura 4.7 (b) coloca esses dois regimes de velocidade em evidência. Note que para a curva de temperatura  $0K$ , não se observa esses dois regimes de velocidade, isto é, para todos os regimes de campo elétrico a velocidade do sóliton é supersônica. Para os demais regimes de temperatura observa-se claramente uma transição de fase quando o campo elétrico muda de  $0.65mV/\text{Å}$  para  $1.95mV/\text{Å}$ , como mostra a figura 4.7 (b). A figura 4.7 (a) mostra que existe uma queda significativa no valor da velocidade para campos elétricos menores que  $1.95mV/\text{Å}$ . Isto se deve ao fato de que, para esses valores de campo elétrico, o sóliton é mais suscetível as interações com os fônons da rede oriundos das flutuações térmicas e dos efeitos de campo elétrico, por possuir velocidade menor do que nos regimes de campo elétrico mais altos que  $1.95mV/\text{Å}$ .

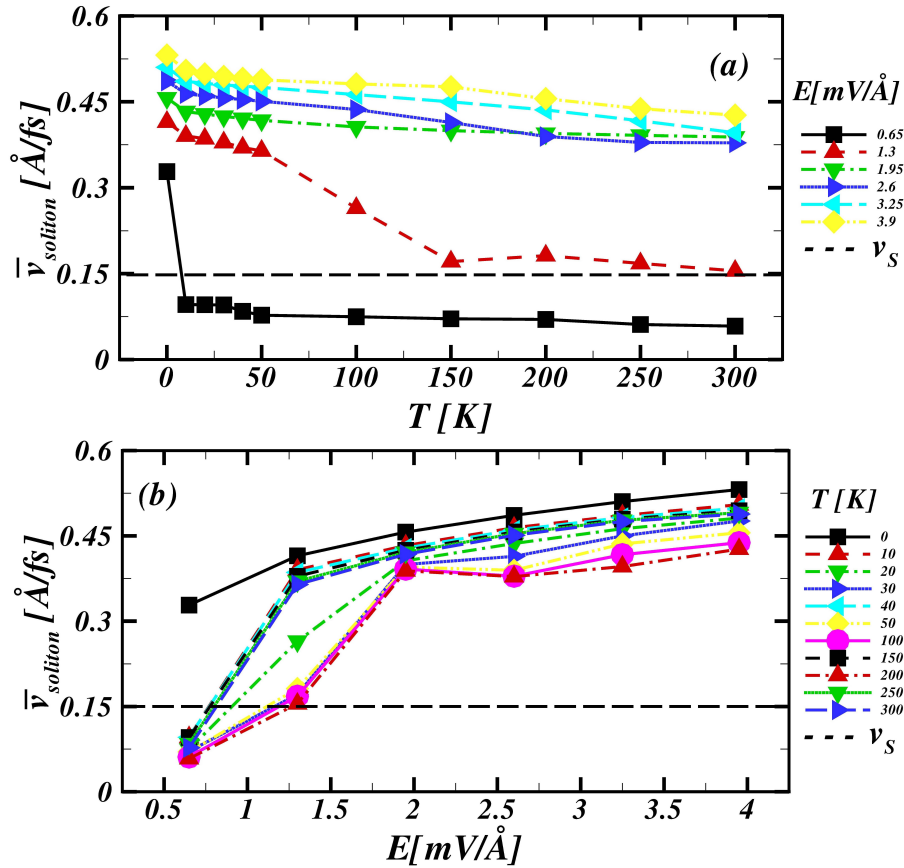


Figura 4.7: Velocidade média do sóliton (a) em função da temperatura e (b) em função do campo elétrico.



### 4.3.2 Pólaron

Sabe-se que o sistema tratado (*trans*-poliacetileno) na seção anterior geralmente não é utilizado no desenvolvimento da ciência e tecnologia de dispositivos optoeletrônicos, tais como OLEDs [31], OFTTs [32] e OPVs [37]. No entanto, análise da estabilidade de portadores de carga nesses materiais ganha importância, não só por razões acadêmicas, mas também por razões históricas, visto que, como já foi mencionado anteriormente, o *trans*-poliacetileno foi o primeiro polímero conduto sintetizado.

Já é conhecido também que portadores de carga do tipo pólaron são pouco estáveis em cadeias poliméricas de simetria *tras* [66]. No entanto, uma investigação sistemática acerca dos efeitos térmicos sobre a estabilidade desse portador de carga em moléculas de *trans*-poliacetileno ainda não foi realizada. Por ser o portador de carga mais comum em polímeros condutores, além de responder à campos elétricos e magnéticos simultaneamente, um estudo, a respeito da estabilidade e da dinâmica desse portador de carga sobre efeitos de temperatura, ganha importância para a compreensão dos fenômenos que envolvem transporte de carga nesse tipo de material. O perfil do parâmetro de ordem para o comprimento de ligação  $e$ , também, para a densidade de carga característicos de um portador do tipo pólaron são mostrados na Figura 4.8.

A Figura 4.9 mostra a evolução temporal do parâmetro de ordem do comprimento de ligação para um pólaron em uma cadeia de *trans*-poliacetileno. Tão logo o campo elétrico é aplicado na cadeia, o pólaron começa a se mover ao longo dela realizando um movimento sistemático devido ação do campo elétrico, como mostra a Figura 4.9 (a). Depois de uma fase de aceleração curta, a velocidade se torna constante e o excesso de energia é dissipada pela criação de fônons na rede. Na Figura 4.9 (b) percebe-se claramente que o movimento do pólaron é amortecido quando efeitos de temperatura são considerados. No entanto, o movimento sistemático devido a ação do campo elétrico prevalece em relação ao movimento

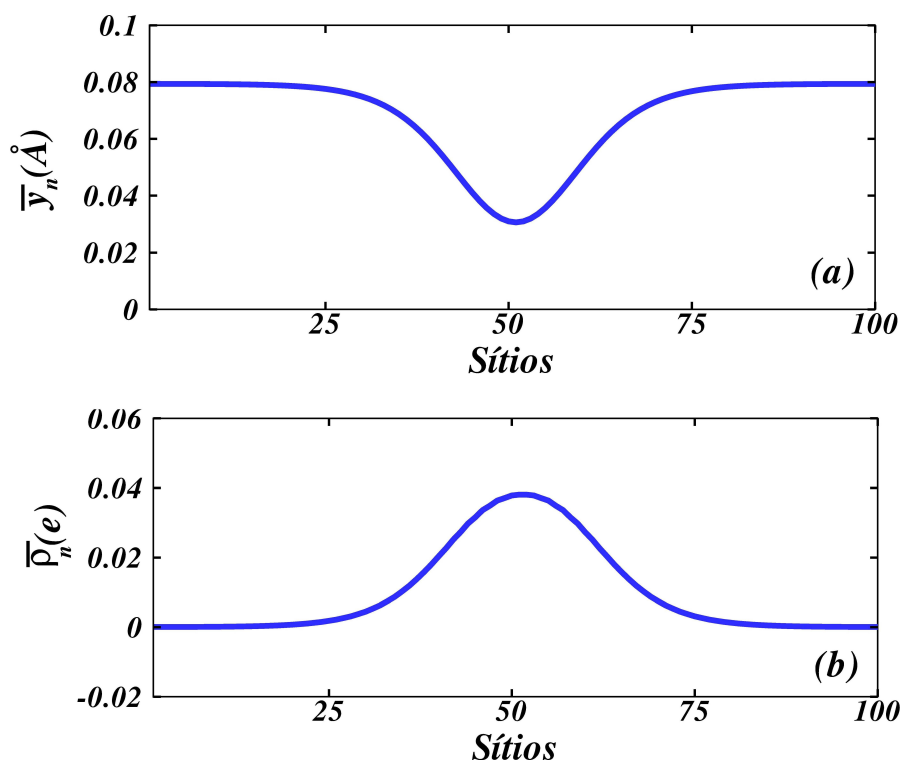


Figura 4.8: (a) Parâmetro de ordem para o comprimento de ligação e (b) parâmetro de ordem para a densidade de carga de um polaron carregado.

browniano produzidos pelas oscilações térmicas dos sítios.

Para a análise da estabilidade, inicialmente considerou-se o regime de campo elétrico para temperatura  $0K$  em que o polaron perde a estabilidade. Foi obtido que, para o campo elétrico  $|E| = 3,25mV/\text{\AA}$ , o polaron é dissociado, a esse valor de temperatura, em aproximadamente  $200fs$ . No caso em que os efeitos de temperatura são considerados, ocorre uma diminuição no valor de campo crítico para a perda de estabilidade do polaron. Para um campo elétrico com valor  $|E| = 2,6mV/\text{\AA}$  obteve-se que o polaron foi aniquilado a uma temperatura de  $200K$  em aproximadamente  $400fs$ , como mostra a Figura 4.10. Este resultado difere dos resultados descritos no trabalho que analisa a estabilidade de polarons em *trans*-poliacetileno [66]. No referido trabalho, o regime de temperatura a dissociação do polaron ocorreu para valores de temperatura maiores que  $150K$  em instantes de tempo superiores a  $85fs$ .

Na evolução temporal dos níveis de energia, mostrado na figura 4.11, observa-

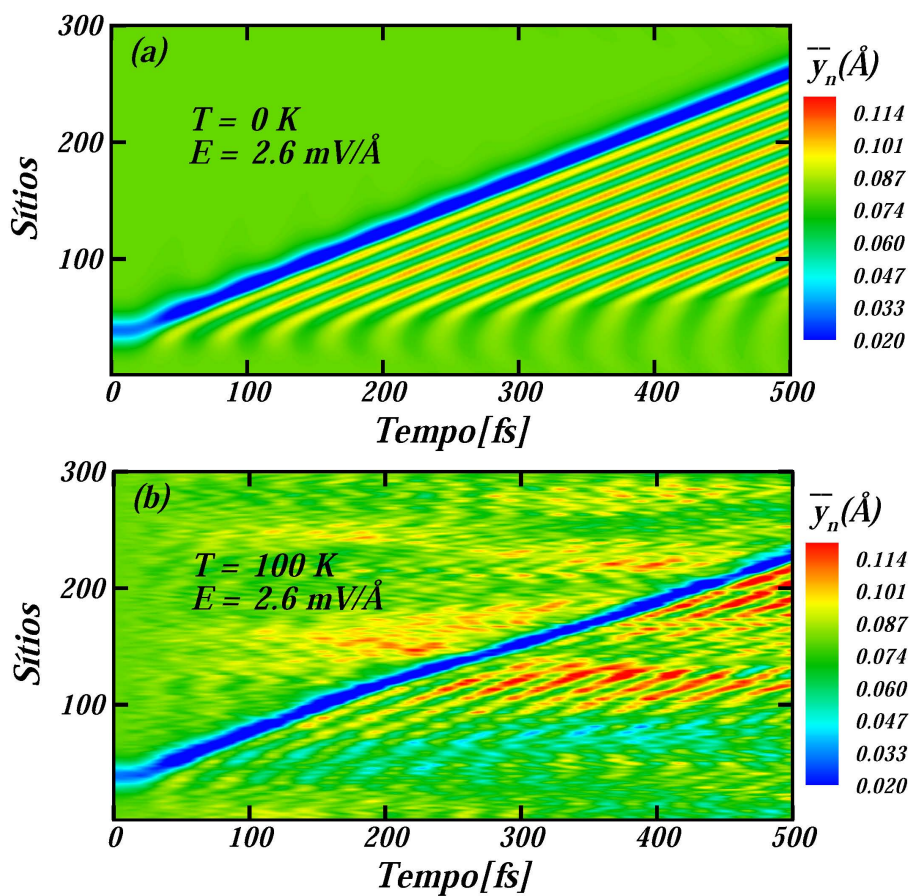


Figura 4.9: Evolução temporal para  $\bar{y}_n$  de um pólaron para (a)  $0K$  e (b)  $100K$ .

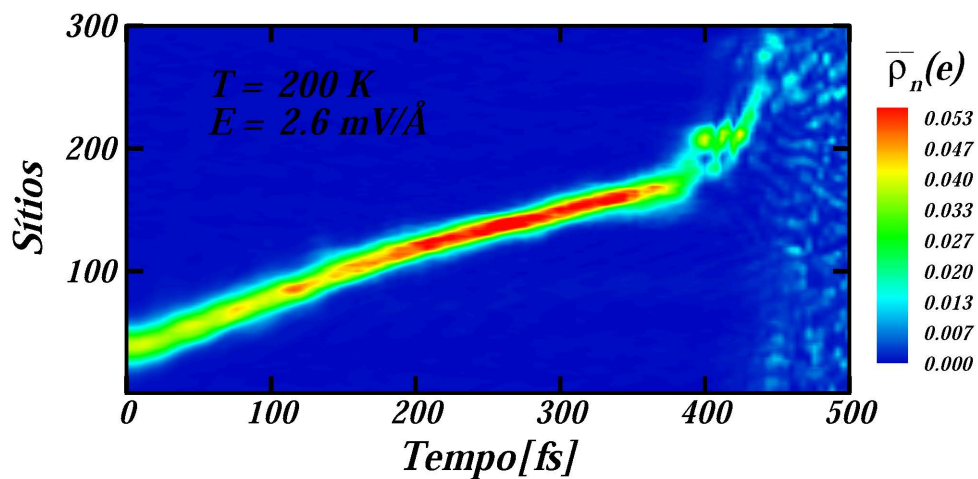


Figura 4.10: Evolução temporal da densidade de carga para o pólaron.

se que no instante em que o campo elétrico é ligado, a configuração desses níveis apresenta dois níveis de energia no interior do *gap* associados ao defeito do tipo pólaron. Estes dois níveis de energia surgem próximos às bandas, sendo um deles próximo a banda de condução e o outro próximo a banda de valência, como mostra a figura 4.11 (a). A ocupação desses dois níveis determina a carga do pólaron, como visto no primeiro capítulo. Na figura 4.11 (b) é possível notar que em aproximadamente  $250\text{fs}$  ocorre um afastamento dos níveis de energia do interior do *gap* devido a ação de efeitos térmicos. Tal afastamento muda o perfil característico da estrutura de bandas de uma molécula de *trans*-poliacetileno com um defeito do tipo pólaron, caracterizando então a aniquilação desse portador. Comparando-se a

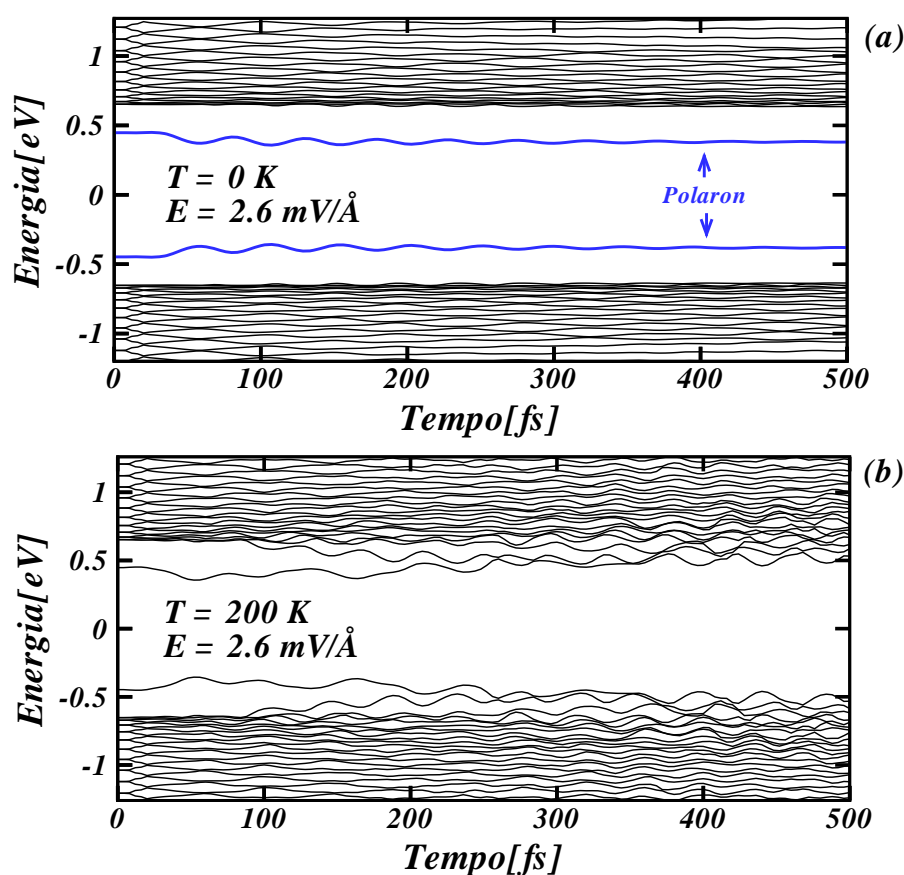


Figura 4.11: Evolução temporal dos níveis de energia para (a)  $0\text{K}$  e (b)  $200\text{K}$ .

evolução temporal dos níveis de energia para a perda de estabilidade do pólaron nos

regimes com e sem temperatura, observa-se que, quando efeitos de temperatura são considerados, ao invés de um estreitamento desses níveis no interior do gap, ocorre um distanciamento dos níveis de energia fazendo com que o gap permaneça vazio. Esta é a configuração de um polímero semiconductor sem a presença de portadores de carga, como pode ser observado na figura 4.11. Para valores de campo elétrico menores do que os casos mostrados acima, o pólaron é estável em todos os regimes de temperatura analisados.

Analisando a trajetória descrita pelo pólaron  $x_p$  ao longo da cadeia, os observa-se que em todos os regimes de temperatura o movimento do pólaron foi amortecido, de acordo com a figura 4.12. Na figura 4.12 (a) é possível perceber que, para temperatura  $10K$ , o movimento aleatório devido as oscilações térmicas é dominante sobre o movimento sistemático, fazendo com que o polaron realize movimento browniano. Nos demais regimes de temperatura, para ambos os casos mostrados na figura 4.12, o movimento sistemático é dominante.

Na 4.13 (b) é mostrado o comportamento da velocidade pólaron em uma função da intensidade do campo elétrico aplicado. No intervalo de 0 a  $0.65mV/\text{Å}$  de intensidade de campo a velocidade aumenta linearmente com o campo. Para valores de campo maiores que  $1.3mV/\text{Å}$  os deslocamentos da rede associadas ao polaron já não podem seguir o movimento eletrônico e, portanto, desacoplam da carga do mesmo. Esse efeito reduz a polaron massa efetiva, o que explica o aumento de sua velocidade. Para valores de campo maiores do que  $3,25mV/\text{Å}$  o polaron não é mais estável e a carga é dissociada completamente. Assim como nos casos analisados para o sóliton, nota-se uma mudança descontínua de velocidades do pólaron a partir de uma velocidade ligeiramente abaixo a velocidade do som para uma velocidade supersônica, com a transição de fase ocorrendo para o mesmo intervalo de campo elétrico observado para o sóliton. Pelo fato de ser menos estável, se comparado ao sóliton, o pólaron é facilmente deslocado em cadeias de *trans*-poliacetileno. Com isso, espera-se que, mesmo para regimes de campo elétrico e temperatura mais baixos, a velocidade do pólaron seja em média maior que a velocidade do sóliton nos primeiros

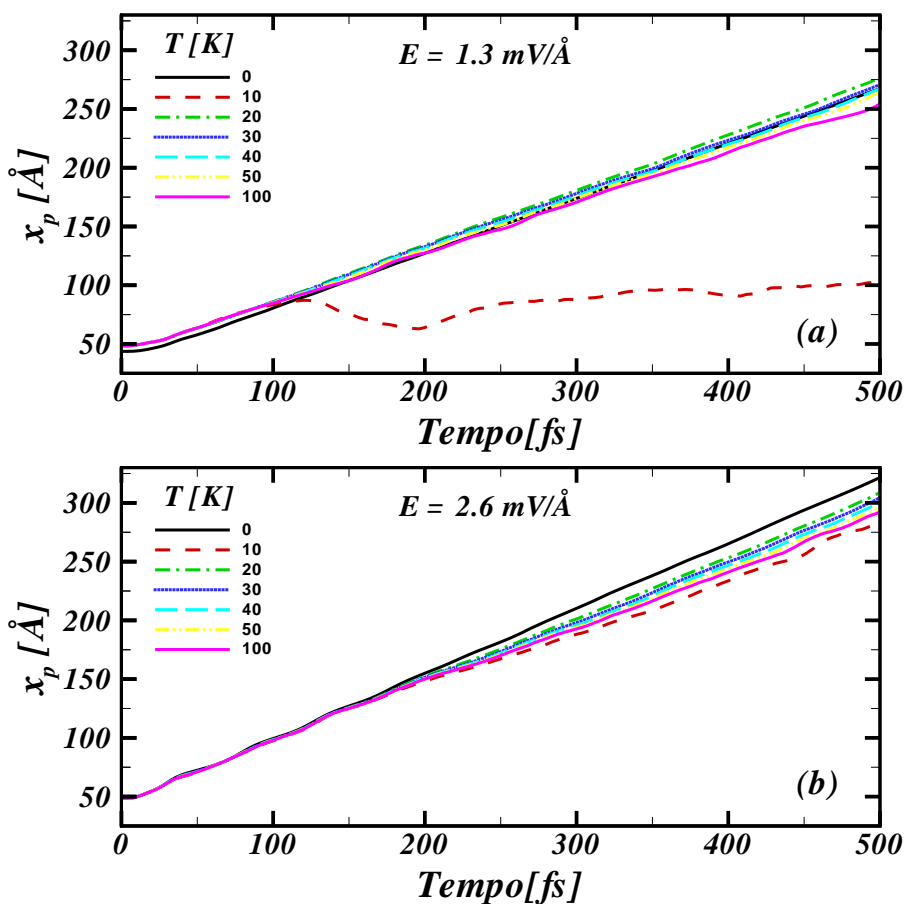


Figura 4.12: Trajetória do pólaron para (a)  $1,3 \text{ mV/Å}$  e (b)  $2,6 \text{ mV/Å}$ .

100 fs, este fato pode ser observado analisando a figura 4.13 (a). Apesar do movimento do pólaron ser amortecido em poucos femtosegundos de simulação, quando efeitos temperatura são considerados, a velocidade inicial do pólaron é maior do que a velocidade do sóliton. Além disso, pelo fato de ser menos estável, a velocidade do pólaron sofre maior variação, se comparado a velocidade do sóliton, com o aumento da temperatura, como pode ser visto nas figuras 4.7 (a) e 4.13 (a).

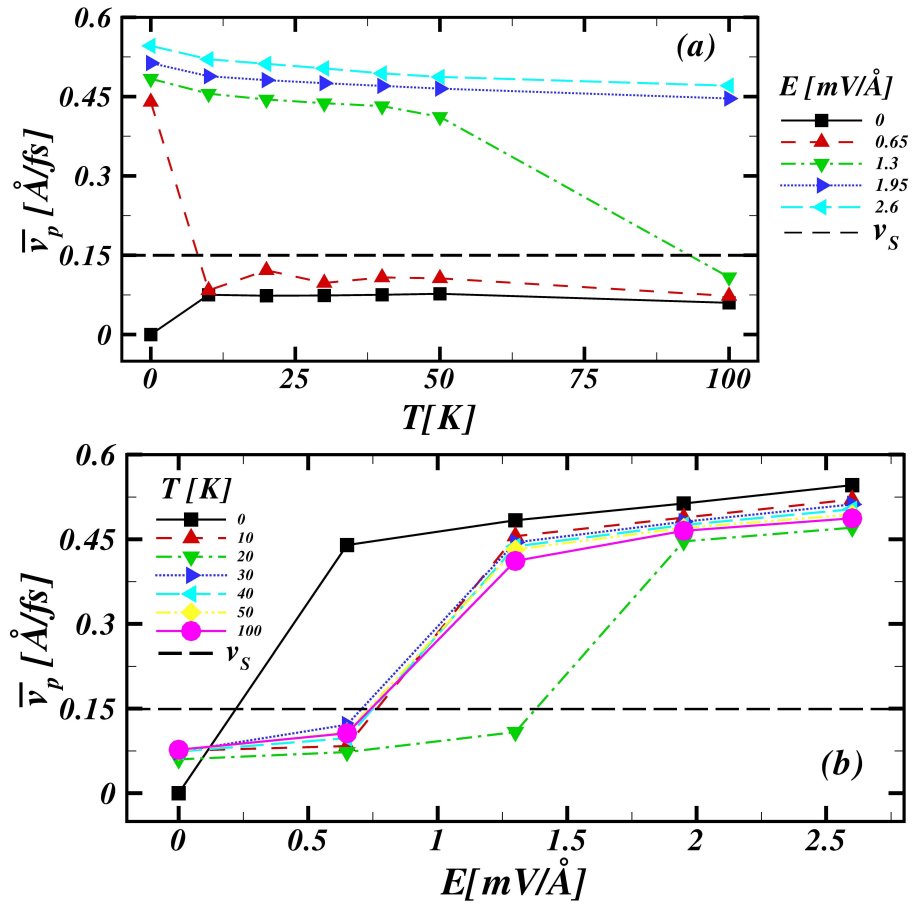


Figura 4.13: Velocidade média do pólaron em simetria *trans* (a) em função da temperatura e (b) em função do campo elétrico.

#### 4.4 Estabilidade de Quasi-Partículas em Simetria Cis

A descoberta da eletroluminescência em polímeros conjugados, através inicialmente do estudo do polímero poli-fenileno-vinileno, além de outros de mesma classe, teve grande impacto no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos [70, 71]. Sabe-se que uma descrição microscópica da influência da temperatura, na estabilidade e na mobilidade de portadores de carga nesses materiais, é de fundamental importância na criação de novos dispositivos [29].

Os materiais dessa classe de polímeros condutores, além de alguns outros, têm uma característica comum: geralmente tais polímeros apresentam na cadeia principal um arranjo de ligação entre os átomos de carbono semelhante a configuração do polímero condutor *cis*-poliacetileno. Portanto, um estudo acerca da

---

estabilidade e da dinâmica de portadores de carga sobre efeitos de temperatura, em moléculas de *cis*-poliacetileno, é de grande interesse, sendo a que a fenomenologia descrita aqui pode ser generalizada para as demais classes de polímeros condutores que apresentam simetria *cis*.

Nesta seção, investiga-se a estabilidade de pólarons e bipólarons nesse tipo de simetria. É sabido que bipólarons são mais estáveis que pólarons em regimes de campo elétrico próximos de valores experimentalmente aceitos [44]. No entanto, uma investigação teórica acerca da influência da temperatura na estabilidade de bipólarons nesses materiais ainda não foi realizada.

#### 4.4.1 Pólarons

Assim como nos outros casos analisados até aqui, inicialmente foi obtido o regime de campo elétrico para o qual o pólaron é dissociado à temperatura  $0K$ . Sabe-se que pólarons são mais estáveis em simetria *cis* do que *trans*. De fato, um pólaron em simetria *cis* perde a estabilidade para valores de campo elétrico superiores a  $|E| = 3,5mV/\text{Å}$ , quando efeitos de temperatura não considerados, como mostra a figura. No entanto, sobre a influência da temperatura, não foi observada diferença nos regimes de perda de estabilidade do pólaron entre a simetria *cis* e *trans*, isto é, o pólaron foi aniquilado em ambas simetrias para os mesmos valores de campo elétrico externo e temperatura, como pode ser visto na figura 4.14 (a). A figura 4.14 (b) mostra a evolução temporal dos níveis de energia. Nesta figura é possível perceber as flutuações dos níveis de energia devido aos efeitos térmicos.

Alguns trabalhos teóricos analisaram a perda de estabilidade do pólaron em polímeros com simetria *cis* somente para regimes de campo elétrico alto [44–47]. No entanto, para aplicações de polímeros dessa classe em dispositivos optoeletrônicos, tais estudos devem ser complementados incluindo efeitos de temperatura no sistema, para que a análise da estabilidade e dinâmica dos portadores de carga nesses materiais se aproxime mais da realidade. Obteve-se aqui que o campo crítico para a



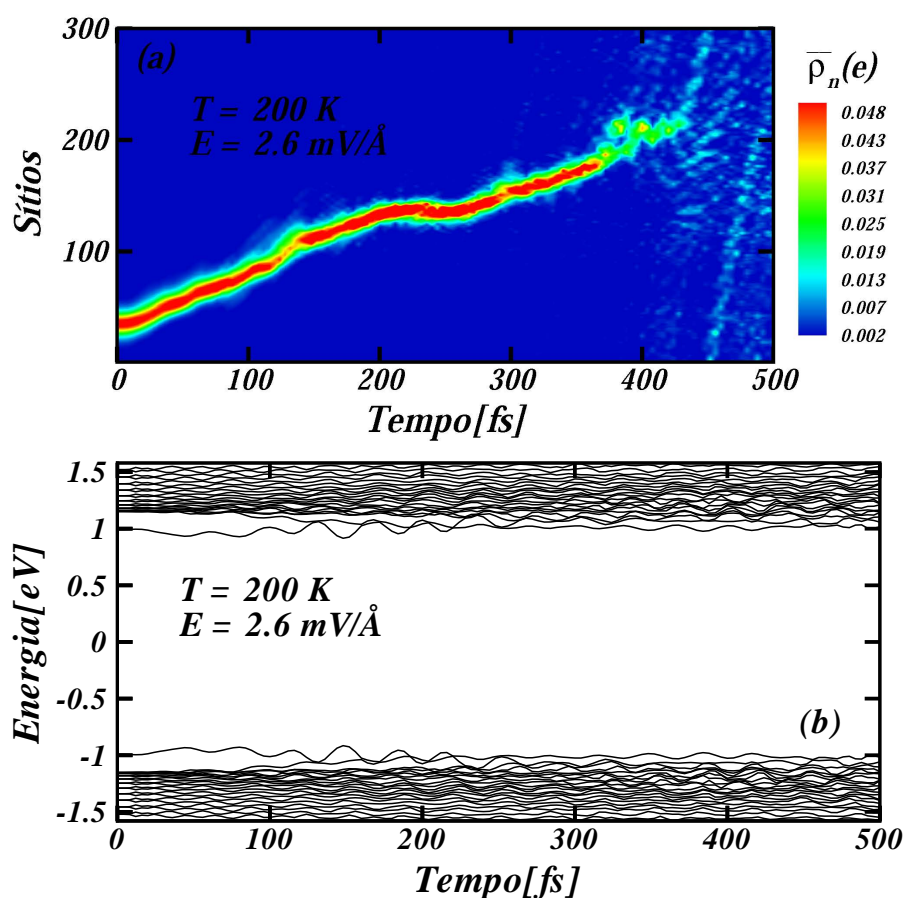


Figura 4.14: (a) Evolução temporal da densidade de carga para o pólaron. (b) Evolução temporal dos níveis de energia.

perda de estabilidade do pólaron foi menor que os valores descritos nesses estudos. Tal resultado era esperado pelo fato de se incluir mais um tipo de perturbação no sistema que proporciona o surgimento de fônons na rede. E estes, por sua vez, são responsáveis pelo amortecimento do movimento da quasi-partícula, como já foi mostrado anteriormente.

Com relação a dinâmica de pólarons, este portador tem como característica uma rápida resposta ao campo elétrico aplicado, isto é, o pólaron atinge a velocidade de saturação rapidamente. Isto se deve ao fato de que a inércia desse defeito estrutural é da ordem de um elétron. Devido a estabilidade do pólaron ser maior em cadeias de simetria *cis*, a velocidade máxima desse portador de carga nesses materiais é menor do que a máxima atingida pelo pólaron em cadeias com sime-

tria *trans*, onde o mesmo é menos estável. Notou-se que, para os casos em que os efeitos de temperatura foram considerados, para alguns valores de temperatura o movimento aleatório dominante, como pode ser visto na Figura 4.15 (a). Isto difere dos casos analisados para o pólaron em simetria *trans*, onde somente para a temperatura de  $10K$  o movimento browniano é dominante. Além disso, não se observa grandes diferenças quantitativas comparando-se a trajetória do pólaron em cadeias com simetria *cis* e *trans*, o que pode ser notado comparando as Figuras 4.12 (b) e 4.15 (b). Para ambas simetrias as oscilações térmicas dos sítios amortecem o movimento do pólaron.

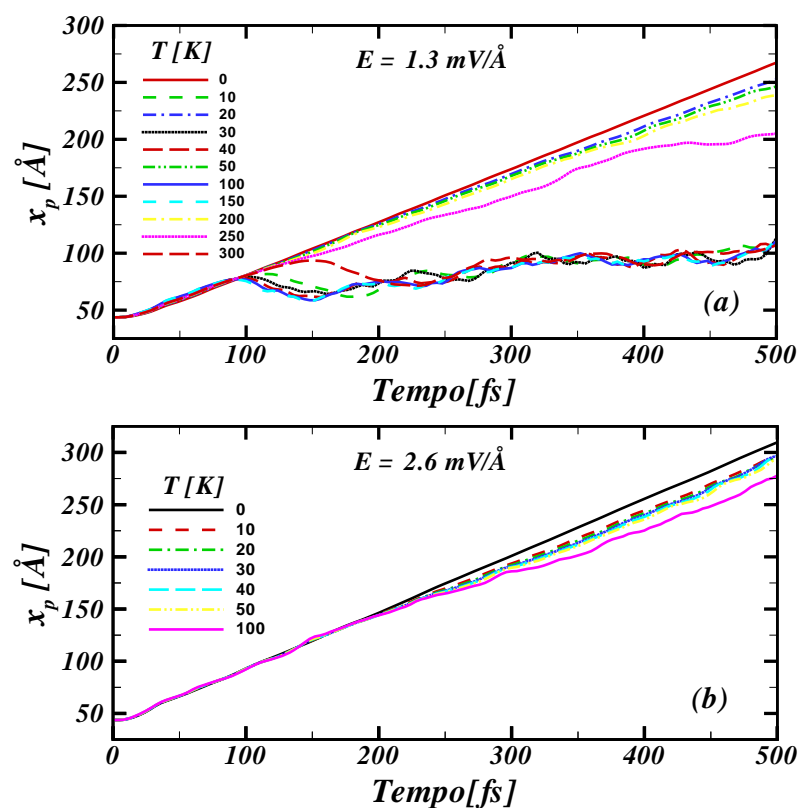


Figura 4.15: Trajetória do pólaron em simetria *cis* para (a)  $1,3\text{mV/Å}$  e (b)  $2,6\text{mV/Å}$ .

O comportamento das velocidades do pólaron, nos sistemas analisados para a simetria *cis*, se mostrou qualitativamente parecido ao comportamento obtido para as velocidades no caso de pólarons em simetria *trans*, como mostra a Figura 4.16. Com isso, as análises feitas com respeito a essa grandeza na seção sobre pólarons

em simetria *trans* são válidas aqui.

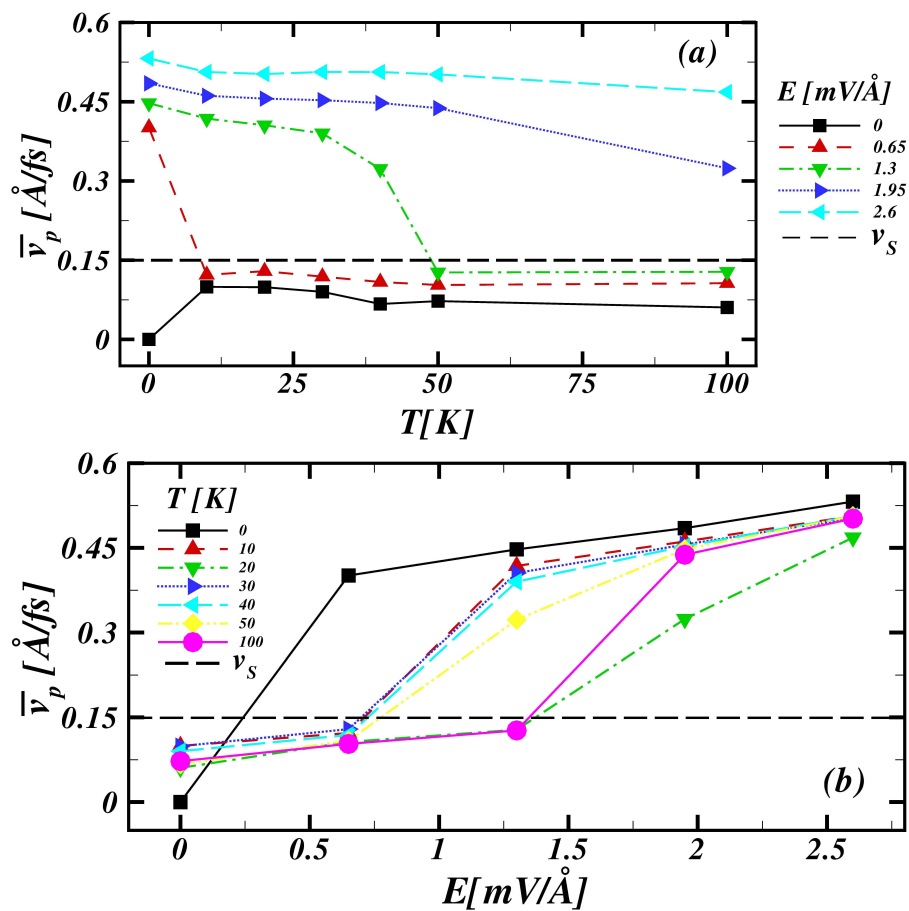


Figura 4.16: Velocidade média do pólaron em simetria *cis* (a) em função da temperatura e (b) em função do campo elétrico.

#### 4.4.2 Bipólarons

Bipólarons são defeitos estruturais semelhantes à pólarons, pois a fase de dimerização da cadeia, antes e depois de defeito, é a mesma. Além disso, também existem dois níveis de energia dentro do gap associados a este defeito. No entanto, a maneira com que tais níveis no interior do gap pode ser ocupados são diferentes para o caso do polaron. No bipolaron um dos níveis de energia situados no interior do gap sempre possui dois elétrons, ao contrário do polaron, que possui apenas um elétron de valência, como foi mostrado no primeiro capítulo. Portanto, a carga do bipolaron é o dobro da carga do polaron, como pode ser visto comparando-se as Figuras 4.8 (b) e 4.17 (b).

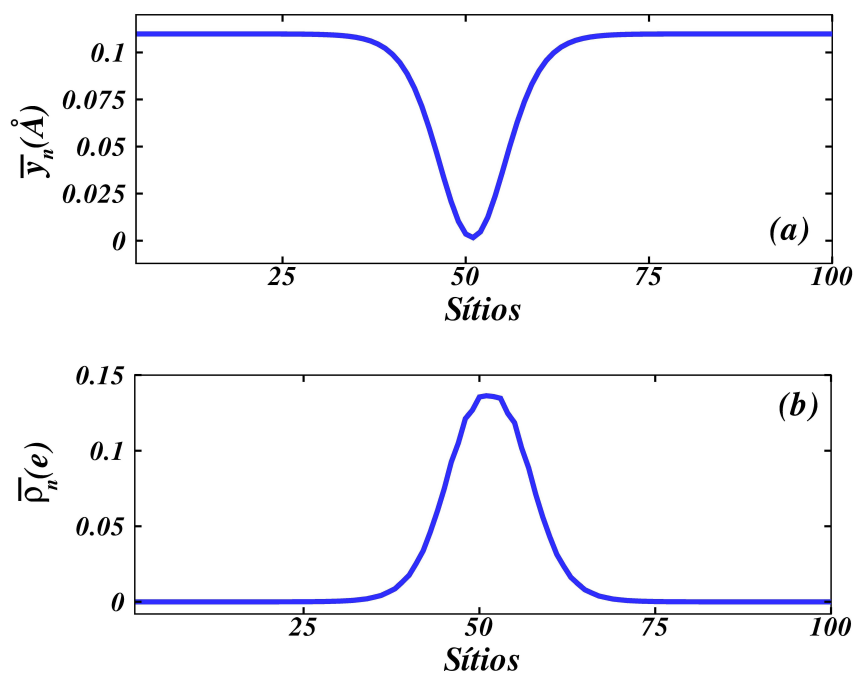


Figura 4.17: (a) Parâmetro de ordem para o comprimento de ligação e (b) parâmetro de ordem para a densidade de carga de um bipolaron.

Já é conhecido que bipolarons são altamente estáveis, tendo seu perfil de densidade de carga descaracterizado em regimes de altos valores de campo elétrico [44]. Quando apenas a ação de um campo elétrico é considerada no sistema, o bipolaron é aniquilado para valores de campo elétrico maiores do que  $|E| = 11,0 mV/\text{Å}$  à temperatura  $0K$  [44]. Com isso, para todos os regimes de campo elétrico simulados

nesse trabalho o bipolaron manteve sua estabilidade, mesmo quando efeitos de temperatura foram levados em consideração, como mostra a Figura 4.18.

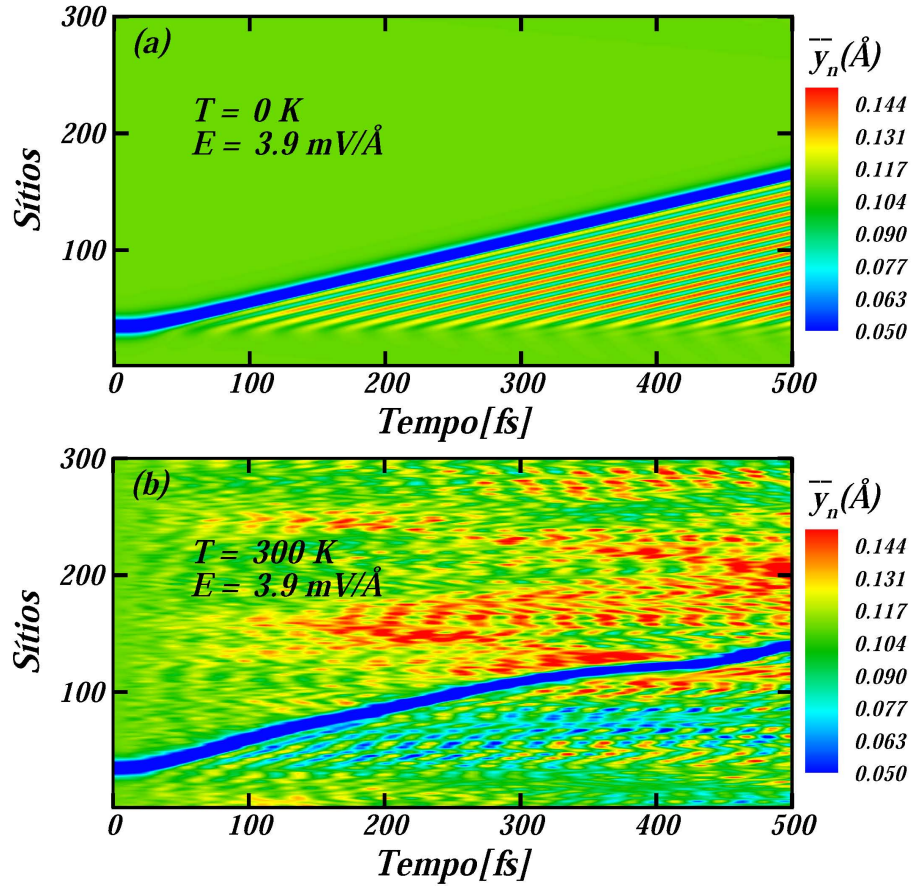


Figura 4.18: Evolução temporal para  $\bar{y}_n$  de um bipolaron para (a)  $0K$  e (b)  $300K$ .

No caso em que os efeitos de temperatura foram introduzidos no sistema, como já era esperado, não houve perda de estabilidade do bipolaron. Para o valor de campo elétrico  $|E| = 3,9 \text{ mV/Å}$  à temperatura  $300K$  o perfil da densidade de carga do bipolaron foi mantido até o final da simulação, como mostra a 4.19. Os níveis de energia associados ao bipolaron localizam-se mais distantes das bandas, se comparados com os níveis de energia no interior do gap associados aos pólarons. Na Figura 4.20 é possível perceber o estreitamento mais acentuado dos dois níveis de energia no interior do gap. Também, nota-se que os níveis associados a essa quasi-partícula permanecem no interior do gap até o final da simulação. Como nos outros

casos mostrados até aqui, as oscilações dos níveis de energia se devem aos efeitos térmicos sobre a rede.

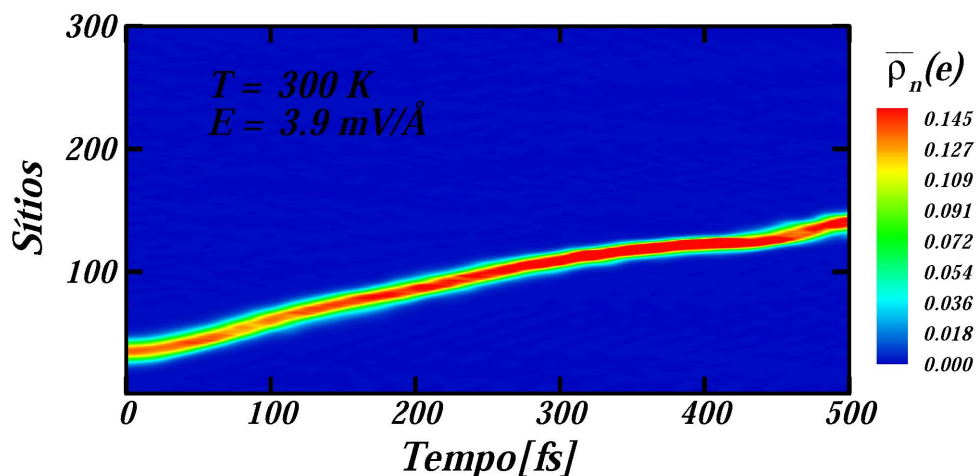


Figura 4.19: Evolução temporal da densidade de carga de um bipólaron a temperatura  $300\text{K}$ .

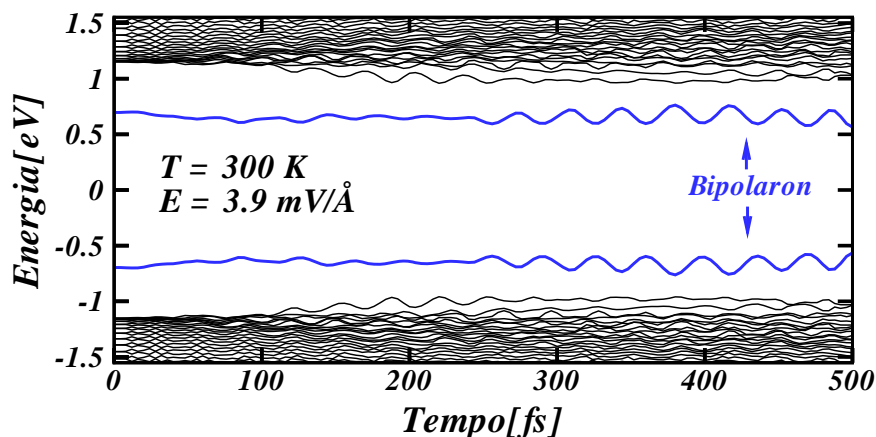


Figura 4.20: Evolução temporal dos níveis de energia de uma cadeia de *cis*-poliacetileno contendo um bipólaron a temperatura  $300\text{K}$ .

Até os  $150\text{ fs}$  iniciais de simulação, para valores de campo elétrico maiores que  $1,95\text{ mV/\AA}$ , o bipólaron teve um maior deslocamento, para todos os regimes de temperatura, se comparados ao caso em que a temperatura é  $0\text{ K}$ . Tal fato sugere um ganho de condutividade do material até esse instante de simulação. No entanto, após este intervalo de tempo, o movimento do pólaron é significativamente amortecido para valores de campo elétrico menores que  $1,95\text{ mV/\AA}$  para regimes de temperatura menores que  $150\text{ K}$  predominando o movimento browniano, de acordo com a Figura

4.21 (a). Para valores maiores de temperatura, os efeitos térmicos aumentam a velocidade do polaron fazendo com que ele se mova com maior facilidade ao longo da cadeia. Para valores de campo elétrico maiores do que  $3,9mV/\text{\AA}$ , o movimento sistemático associado ao campo elétrico externo é dominante, mesmo o bipolaron tendo seu movimento amortecido, de acordo com a Figura 4.21 (b).

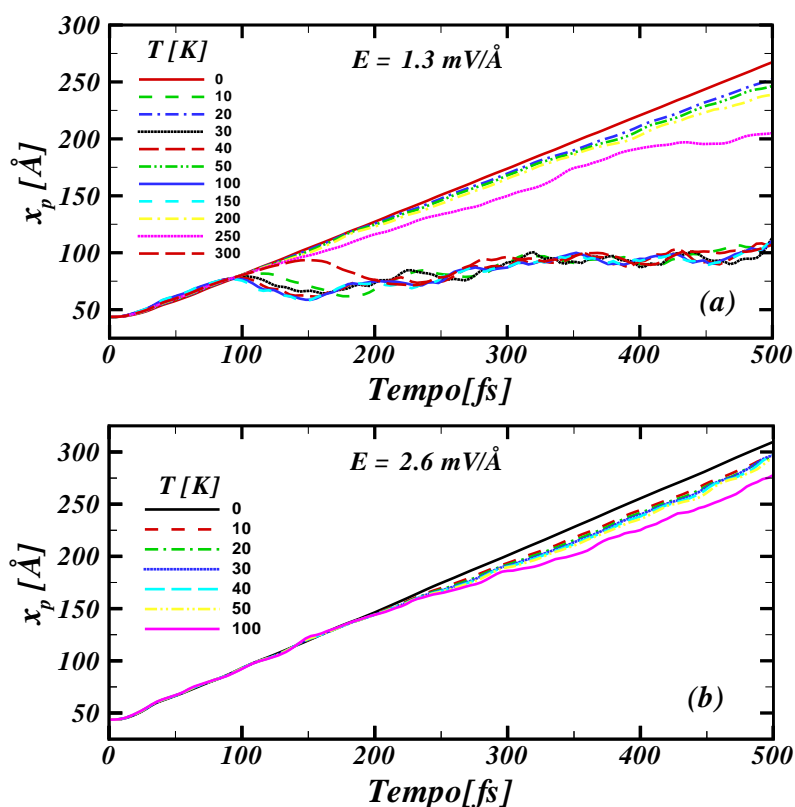


Figura 4.21: Trajetória do bipólaron em simetria para (a)  $1,95mV/\text{\AA}$  e (b)  $3,9mV/\text{\AA}$ .

Devido sua alta estabilidade, o bipólaron não se desloca facilmente como o pólaron em uma cadeia sob a ação de campos elétricos externos. Portanto, espera-se que a velocidade de saturação do bipólaron seja menor que a velocidade de saturação do pólaron em regimes de campo elétrico semelhantes. De fato, esta característica pode ser observada na Figura 4.22 (a). Comparando-se a Figura 4.22 (a) com a Figura 4.16 (a), onde a velocidade do pólaron é mostrada, nota-se que as velocidades máximas atingidas pelo bipólaron em todos os regimes de campo elétrico e temperatura são menores do que às velocidades máximas atingidas pelo pólaron. Uma outra

característica marcante é que as velocidades para o bipólaron não apresentam uma transição de fase tão acentuada como no caso dos pólarons. No intervalo de 0 a  $1.95\text{mV}/\text{\AA}$ , a velocidade aumenta linearmente com o campo elétrico. Esse intervalo de intensidade de campo elétrico para a transição de fase das velocidades é maior que nos casos analisados para o pólaron, como mostra a figura 4.22 (b).

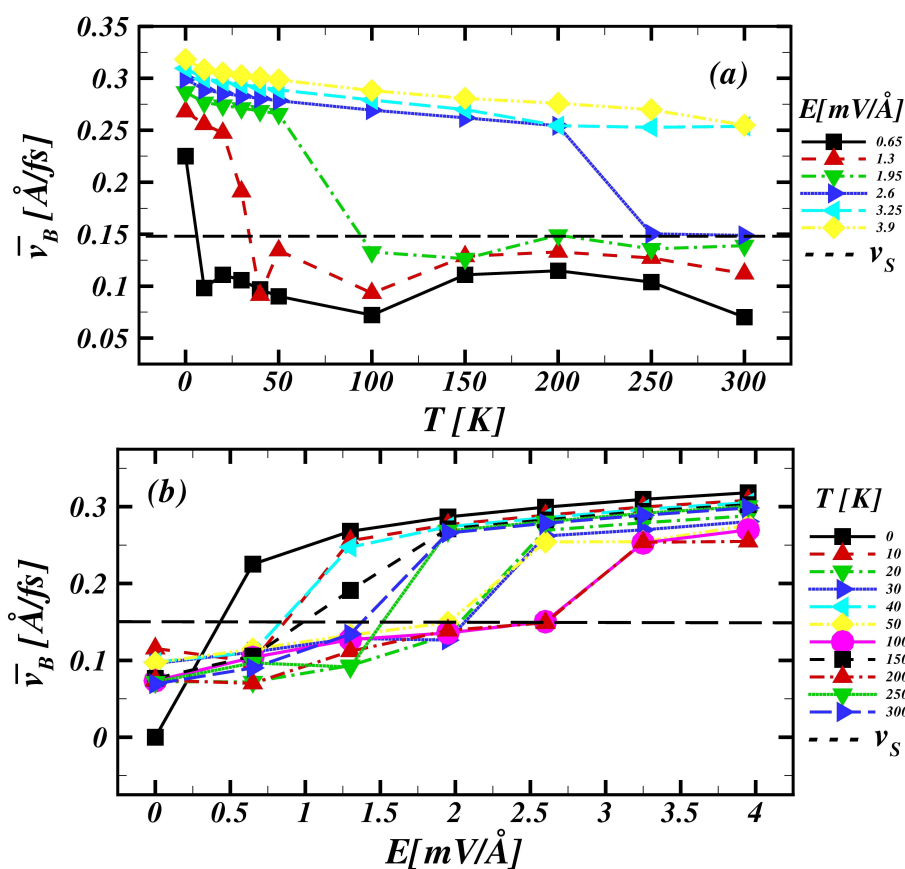


Figura 4.22: Velocidade média do bipólaron (a) em função da temperatura e (b) em função do campo elétrico.



## Capítulo 5

### Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho realizou-se uma investigação numérica sistemática com relação a estabilidade de sólitons, pólarons e bipólarons em polímeros conjugados sob diferentes regimes de temperatura e campos elétricos externos. A estabilidade de pólarons e sólitons foi analisada em cadeias de *trans*-poliacetileno, assim como a estabilidade de pólarons e bipólarons, em cadeias de *cis*-poliacetileno. Aqui, o objetivo foi investigar de que maneira a estabilidade dos portadores de carga varia com a influência da temperatura no sistema, analisando-se a evolução temporal da densidade de carga.

Para isso, uma versão estendida do modelo Su, Schrieffer e Heeger (SSH) foi utilizada para incluir efeitos de campo elétrico externo, efeitos térmicos e o termo de quebra de simetria de Brazovskii-Kirova. Tal modelo é amplamente utilizado para o tratamento da dinâmica de portadores de carga em polímeros conjugados. Também, uma dinâmica molecular de Ehrenfest foi realizada usando o modelo de *Tight-Binding*, utilizado na formulações original do modelo SSH, onde as ligações  $\sigma$  entre os sítios vizinhos são tradas em uma aproximação harmônica. Além disso, os efeitos de temperatura foram incluídos nos sistemas tratados através de uma equação de Langevin canônica.

Para a análise dos resultados, inicialmente foi obtido o tempo mínimo

necessário para que uma cadeia de poliacetileno contendo 300 sítios fosse termalizada. Alguns trabalhos realizados recentemente, analisando efeitos de térmicos em polímeros conjugados, mostram resultados investigados em um estado transiente de termalização. Tais resultados não proporcionam uma descrição quantitativamente adequada da fenomenologia associada a efeitos térmicos em polímeros conjugados, pois todos os regimes de temperatura abordados são muito menores do que os descritos em tais trabalhos.

Em relação ao campo elétrico, sabe-se que iniciar a simulação introduzindo-se abruptamente o valor que se deseja simular trás erros numéricos a mesma. Tais erros ocasionam a aniquilação indevida do portador de carga. Para evitar que este fato indesejável ocorresse, o campo elétrico foi ligado de maneira adiabática. Este procedimento foi realizado de forma que nos primeiros  $25fs$ , após a cadeia já se encontrar termalizada, o campo elétrico simulado atingisse o seu valor máximo.

Os estudos realizados neste trabalho, acerca da estabilidade de portadores de carga em polímeros conjugados, partiram da investigação dos efeitos de temperatura sobre a estabilidade de um sóliton em uma cadeia de *trans*-poliacetileno. Considerou-se inicialmente o campo elétrico crítico para a perda de estabilidade á temperatura  $0K$ . Com este valor de temperatura esse portador de carga é aniquilado para  $|E| = 10,48mV/\text{Å}$ . Notou-se que o sóliton é altamente estável, pois foi preciso um valor de campo elétrico muito superior ao valor crítico experimentalmente aceito para que o mesmo tivesse a carga dissociada. No caso em que efeitos de temperatura foram considerados, o sóliton teve seu perfil de densidade de carga mantido para todos os regimes de temperatura simulados.

Para apresentar uma descrição teórica da dependência da dinâmica de quasipartículas em cadeias polímeros conjugados sujeitas a efeitos de temperatura e campo elétrico, foi investigada a influência de tais efeitos na trajetória e na velocidade dos portadores de carga nesses materiais. No caso do sóliton, analisou-se a evolução temporal da densidade de carga para regimes de temperatura variando de  $0$  a  $300K$  com os valores de campo elétrico  $|E| = 3.9mV/\text{Å}$  e  $|E| = 1.95mV/\text{Å}$ .

Para os regimes de temperaturas onde observou-se que o movimento do sólton foi amortecido. Associado ao seu deslocamento, notou-se um movimento browniano ocasionado pela flutuação aleatória imposta à posição dos sítios. No entanto, o movimento sistemático devido a ação do campo elétrico é dominante.

Para o pólaron em simetria *trans* ocorreu a perda de estabilidade desse portador de carga à temperatura  $0K$  para o regime de campo elétrico superiores a  $|E| = 2,6mV/\text{Å}$ . No caso em que os efeitos térmicos na rede foram considerados, houve diminuição no valor de campo crítico para a perda de estabilidade do pólaron. Utilizando um campo elétrico com valor  $|E| = 2,6mV/\text{Å}$ , o pólaron foi dissociado à temperatura  $200K$ . Em resultados descritos no trabalho que analisa a estabilidade de pólarons em *trans*-poliacetileno [66], o regime de temperatura de aniquilação do pólaron ocorreu para valores maiores que  $150K$ .

Sabe-se que pólarons são mais estáveis em simetria *cis* do que *trans*. De fato, um pólaron em simetria *cis* perde a estabilidade para valores de campo elétrico superiores a  $|E| = 3,5mV/\text{Å}$  à temperatura  $0K$ . No entanto, para os casos em que os efeitos térmicos foram considerados, não houve diferença quantitativa nos regimes de perda de estabilidade do pólaron entre a simetria *cis* e *trans*, sendo o pólaron aniquilado em ambas simetrias para os mesmos valores de campo elétrico externo e temperatura. Para os sistemas em que os efeitos de temperatura foram considerados, o movimento browniano foi dominante para os regimes de temperatura menores que menores do que  $10K$  para um pólaron em cadeias de *trans*-poliacetileno. Quando cadeias de poliacetileno com simetria *cis* foram consideradas, o movimento browniano foi dominante para regimes de temperatura menores do que  $50K$  e maiores que  $250K$ . Também não foi observada diferenças quantitativas significativas comparando-se a trajetória do pólaron para ambas simetrias, onde o movimento do pólaron foi amortecido em todos os regimes de temperatura. Como o pólaron é mais estável em cadeias de simetria *cis*, a velocidade máxima do mesmo nesses materiais é menor do que a máxima atingida em cadeias com simetria *trans*, onde este portador de carga é menos estável.

---

Em relação aos bipólarons, sabe-se que esses portadores de carga são altamente estáveis, tendo sua carga dissociada em regimes de altos valores de campo elétrico [44]. Em casos em que somente a ação de um campo elétrico é considerada, o bipólaron é aniquilado para valores de campo elétrico maiores do que  $|E| = 11mV/\text{Å}$  à temperatura  $0K$ . Para os valores de campo elétrico utilizados nesse trabalho, onde o valor máximo foi de  $3,5mV/\text{Å}$ , nos casos em que os efeitos térmicos foram introduzidos no sistema, não houve perda de estabilidade do bipólaron. Nos  $150fs$  iniciais de simulação, para valores de campo elétrico maiores que  $1,95mV/\text{Å}$ , o bipólaron teve um maior deslocamento, para todos os regimes de temperatura, se comparados ao caso em que a temperatura é  $0K$ . Tal fato sugere um ganho de condutividade do material até esse instante de simulação. No entanto, após este intervalo de tempo, o movimento do pólaron é amortecido para valores de campo elétrico menores que  $1,95mV/\text{Å}$  para regimes de temperatura menores que  $150K$  predominando o movimento browniano. Por ser mais estável do que pólarons, o bipólaron é mais resistente às interações com os fônons da rede, sendo menos amortecido do que os pólarons. Por outro lado, devido a esta estabilidade, o bipólaron se não desloca facilmente pela cadeia como o pólaron. Assim, a velocidade máxima atingida pelo bipólaron é menor que a velocidade máxima do pólaron em regimes de campo elétrico semelhantes.

A partir dos resultados apresentados nesse trabalho chega-se à conclusão que a estabilidade dos portadores está relacionada diretamente com a temperatura. Notou-se que o sóliton e o bipólaron são altamente estáveis em regimes críticos de campo elétrico e temperatura. Além disso, portadores de carga do tipo pólaron, tiveram o valor de campo crítico diminuído quando efeitos de temperatura foram considerados para cadeias de poliacetileno em ambas as simetrias. Finalmente, estes resultados sugerem quais os tipos de portadores de carga podem contribuir significativamente para a condutividade desses materiais em regimes críticos de campo elétrico e temperatura, levando em consideração a coexistência dos portadores de carga nesses materiais.

Como perspectivas de trabalhos futuros, para análise de efeitos de tempe-

---

ratura em polímeros conjugados, seria interessante investigar tais efeitos sobre a dinâmica de dissociação de éxcitons, a influência da densidade de carga na mobilidade de portadores e, também, sobre os efeitos de impureza na dinâmica de portadores de carga nesses materiais. A dependência da dissociação de éxcitons, com relação a intensidade de um campo elétrico externo aplicado, foi estudada em cadeias acopladas de polímeros conjugados [72]. Com uma versão estendida do modelo SSH, para incluir interações entre cadeias e o modelo de Hubbard estendido, a dinâmica de relaxação de fotoexcitações na presença de um campo elétrico externo foi investigada. Obteve-se neste trabalho que, sobre a ação de interações entre cadeias, tanto éxcitons intracadeias quanto éxcitons intercadeias são geradas após a fotoexcitação em duas cadeias de polímero acoplada. Os resultados mostraram que o campo elétrico necessário para dissociar um éxciton depende sensitivamente da intensidade da interação entre as cadeias, isto é, aumentando-se a intensidade de interação entre as cadeias o campo elétrico de dissociação diminui. Neste trabalho, o campo elétrico crítico de dissociação do éxciton assume valores muito elevados. Tais valores estão muito acima do valor experimentalmente aceito para a intensidade do campo elétrico nesses materiais. Para que esse sistema possa se aproximar mais da realidade, estudo envolvendo efeitos de temperatura nesses materiais podem proporcionar uma descrição fenomenológica correta dentre dos valores experimentais aceitos. Portanto, os resultados teóricos esperados, quando efeitos de temperatura forem considerados, poderão, por exemplo, fornecer previsões úteis sobre quais polímeros, com interações intercadeias fortes, provavelmente sejam mais adequados para uso em células solares orgânicas.

Um trabalho teórico sobre a influência da densidade de carga na mobilidade de portadores em polímeros conjugados foi realizado recentemente [73]. Neste trabalho, um modelo SSH modificado foi utilizado para incluir o termo de quebra de simetria de Brazovskii-Kirova, um campo elétrico externo e efeitos de temperatura. Realizando simulações numérica sistemáticas, com densidade de carga variável, isto é, variando-se número de portadores de carga do tipo pólaron presentes no sistema,

---

foi obtido que diferentes regimes de temperatura e densidade de portadores de carga têm influência direta na mobilidade do sistema. Neste trabalho, assim como no trabalho realizado em [66], os fenômenos foram analisados em um regime de temperatura transiente. Como foi visto, o movimento do pólaron através da cadeia, em ambas as simetrias, tanto *cis* quanto *trans*, é amortecido quando efeitos de temperatura são considerados. O regime de temperatura estudado foi de  $300K$  em [73]. No entanto, os resultados obtido aqui mostraram que o movimento do pólaron já é amortecido para temperaturas menores do que  $50K$ , o que implica em uma queda significativa na mobilidade dos portadores de carga em tais materiais. Sabe-se que a influência da densidade de carga na mobilidade em cadeias de polímeros condutores esta diretamente relacionada a performance de dispositivos optoeletrônicos que utilizam esses polímeros. Portanto, um estudo sistemático acerca da influência da temperatura na densidade de portadores de carga com relação a mobilidade dos mesmos torna-se de fundamental importância no desenvolvimento da ciência e tecnologia desses materiais.

A dinâmica de pólarons em moléculas poliméricas conjugadas, dopadas com impurezas, foi investigada em um trabalho teórico. Utilizando o modelo SSH modificado para incluir interação coulombianas via modelo de Pariser–Parr–Pople (PPP), a ação de um campo elétrico externo e interações com impurezas localizadas em um único sítio, foi encontrado que polarons positivamente carregados são atraídos por impurezas doadoras e repelidos por impurezas aceitadoras. Também foi mostrado que um pólaron movendo-se ao longo da cadeia pode ser capturado por um impureza. No entanto, este pólaron pode escapar da interação com a impureza a partir de um certo regime de campo elétrico externo. O estudo descrito acima foi realizado sem levar em consideração efeitos de temperatura. Espera-se que, quando tais efeitos forem introduzidos no sistema, o valor de campo elétrico para o qual o pólaron escape do aprisionamento causado por sua interação com a impureza diminua significativamente. E sabido que aprisionamento de portadores de carga por impurezas nesses materiais é uma das principais causas na queda da condutividade dos mesmos.

Portanto, entender a fenomenologia que descreve a interação entre os portadores de carga e as impurezas presentes na cadeia, sobre a influência da temperatura, é de grande importância para o desenvolvimento de polímeros condutores que possam ser aplicados na construção de dispositivos optoeletrônicos cada vez mais eficientes.

# Referências Bibliográficas

- [1] A. Epstein and J.S. Miller. Linear-chain conductors. *Scientific American*, 241:48.
- [2] H. Shirakawa and S. Ikeda. Preparation and morphology of as-prepared and highly stretch-aligned polyacetylene. *Synthetic Metals*, 80:175–184, 1979.
- [3] H. Shirakawa. Nobel lecture: The discovery of polyacetylene film - the dawning of an era of conducting polymers. *Reviews of Modern Physics*, 73:713, 2001.
- [4] A.J. Heeger. Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric metals. *Reviews of Modern Physics*, 73:681, 2001.
- [5] A.J. Heeger. Semiconducting polymers: The third generation. *Chemical Society Reviews*, 39:2354–2371, 2010.
- [6] A.G. MacDiarmid. "Synthetic Metals": A novel role for organic polymers. *Angewandte Chemie International Edition*, 40:2581–2590, 2001.
- [7] C.K. Chiang, Y.W. Park, and A.J. Heeger. Conducting polymers: Halogen doped polyacetylene. *Journal of Chemical Physics*, 69:5098, 1978.
- [8] C.K. Chiang, C.B. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, and A.G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39:1098, 1977.
- [9] R.E. Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford, UK, 1955.



- 
- [10] H. Shirakawa and S. Ikeda. Infrared Spectra of Poly(acetylene). *Polymer Journal*, 2:231–244, 1971.
- [11] H. Shirakawa, T. Ito, and S. Ikeda. Electrical-Properties of polyacetylene with various cis-trans compositions. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 179:1565–1573, 1978.
- [12] T. Yamabe, K. Akagi, H. Shirakawa, K. Ohzeki, and K. Fukui. Electronic-structure of doped polyacetylene - mechanism of isomerization from cis to trans form. *Chemica Scripta*, 17:157–158, 1981.
- [13] M.J. Rice. Charged II-phase kinks in lightly doped polyacetylene. *Physics Letters A*, 71:152, 1979.
- [14] W.P. Su, J.R. Schrieffer, and A.J. Heeger. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, 22:2099, 1980.
- [15] J.P. Albert and C. Jouanin. Soliton excitations and polarons in polyacetylene. *Physical Review B*, 26:955, 1982.
- [16] S. Stafström and K.A. Chao. Soliton states in polyacetylene. *Physical Review B*, 29:955, 1984.
- [17] S.A. Brazoviskii and N.N. Kirova. Excitons, polarons and bipolarons in Conducting Polymers. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 33:6–10, 1981.
- [18] D.S. Boudreaux, R.R. Chance, J.L. Brédas, and R. Silbey. Solitons and polarons in polyacetylene: Self-consistent-field calculations of the effect of neutral and charged defects on molecular geometry . *Physical Review B*, 28:6–10, 6927.
- [19] Yu Lu. *Solitons & polarons in conductind polymers*. World Scientific, New Jersey, 1988.

- 
- [20] Y. Onodera. Polarons, bipolarons, and their interactions in cis-polyacetylene. *Physical Review B*, 30:775, 1984.
- [21] J.L. Brédas and G.B. Street. Polarons, Bipolarons, and Solitons in Conducting Polymers. *Accounts of Chemical Research*, 18:309–315, 1985.
- [22] C. Khun. Solitons, polarons, and excitons in polyacetylene: Step-potential model for electron-phonon coupling in  $\pi$ -electron systems. *Physical Review B*, 40:7776, 1989.
- [23] J.W. Yoo, C.Y. Chen, H.W. Jang, C.W. Bark, V.N. Prigodin, C.B. Eom, and A.J. Epstein. Spin injection/detection using an organic-based magnetic semiconductor. *Nature Materials*, 9:638, 2010.
- [24] V.A. Dediu, L.E. Hueso, I. Bergenti, and C. Talian. Spin routes in organic semiconductors. *Nature Materias*, 8:707, 2009.
- [25] P. Matyba, K. Maturova, M. Kemerink, N.D. Robinson, and L. Edman. The dynamic organic p–n junction. *Nature Materials*, 8:672, 2009.
- [26] P.A. Bobbert, T.D. Nguyen, W. Wagemans, F.W.A. van Oost, B. Koopmans, and M. Wohlgenannt. Spin relaxation and magnetoresistance in disordered organic semiconductors. *Synthetic Metals*, 120:223, 2010.
- [27] V.N. Prigodin and A.J. Epstein. Spin dynamics control of recombination current in organic semiconductors. *Synthetic Metals*, 160:244, 2010.
- [28] T. Sakanoue and H. Sirringhaus. Band-like temperature dependence of mobility in a solution-processed organic semiconductor. *Nature Materials*, 9:737, 2010.
- [29] L.F. Roncaratti, R. Gargano, and G.M. e Silva. Theoretical Temperature Dependence of the Charge-Carrier Mobility in Semiconducting Polymers. *Journal of Physical Chemistry A*, 113:14591–14594, 2009.

- 
- [30] T.D. Nguyen, G. Hukic-Markosian, F. Wang, L. Wojcik, X.G. Li, E. Ehrenfreund, and Z.V. Vardeny. Isotope effect in spin response of  $\pi$ -conjugated polymer films and devices. *Nature Materials*, 9:345, 2010.
- [31] H.J. Kim, M.J. Kim, H.D. Park, J.H. Lee, S.T. Nohd, Y.C. Lee, and J.J Kim. Near-IR electromer emission from new ambipolar carbazole containing phosphorescent dendrimer based organic light emitting diode. *Synthetic Metals*, 160:1994, 2010.
- [32] B.N. Pal, B.M. Dhar, K.C. See, and H.E. Katz. Solution-deposited sodium beta-alumina gate dielectrics for low-voltage and transparent field-effect transistors. *Nature Materials*, 8:898, 2009.
- [33] J. Rivnay, L.H. Jimison, J.E. Northrup, M.F. Toney, R. Noriega, S.F. Lu, T.J. Marks, A. Facchetti, and A. Salleo. Large modulation of carrier transport by grain-boundary molecular packing and microstructure in organic thin films . *Nature Materials*, 8:952, 2009.
- [34] H. Yan, Z. Chen, Y. Zheng, C. Newman, J.R. Quinn, F. Dötz, M. Kastler, and A. Facchetti. A high-mobility electron-transporting polymer for printed transistors. *Nature*, 457:679, 2009.
- [35] T.D. Nguyen, Y. Sheng, J. Rybicki, G. Veeraraghavan, and M. Wohlgenannt. Device-spectroscopy of magnetic field effects in several different polymer organic light-emitting diodes. *Synthetic Metals*, 160:320, 2010.
- [36] F. Wang, C.G. Yang, E. Ehrenfreund, and Z.V. Vardeny. Spin dependent reactions of polaron pairs in PPV-based organic diodes . *Synthetic Metals*, 160:297, 2010.
- [37] G.R. Whittell, M.D. Hager, U.S. Schubert, and I. Manners. Functional soft materials from metallopolymers and metallosupramolecular polymers . *Nature Materials*, 10:176, 2011.

- 
- [38] Y. Yuan, T.J. Reece, P.J. Sharma, S. Poddar, S. Ducharme, A. Gruverman, Y. Yang, and J. Huang. Efficiency enhancement in organic solar cells with ferroelectric polymers. *Nature Materials*, 10:296, 2011.
- [39] V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, and J.L. Brédas. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical Reviews*, 107:926, 2007.
- [40] S. Stafström. Electron localization and the transition from adiabatic to non-adiabatic charge transport in organic conductors. *Chemical Society Reviews*, 39:2484, 2010.
- [41] J. Böhlin, M. Linares, and S. Stafström. Effect of dynamic disorder on charge transport along a pentacene chain. *Physical Review B*, 83:085209, 2011.
- [42] L. Demeyu and S. Stafström. Monte Carlo simulations of charge carrier mobility in semiconducting polymer field-effect transistors. *Physical Review B*, 76:155202, 2007.
- [43] A. Johansson and S. Stafström. Polaron Dynamics in a System of Coupled Conjugated Polymer Chains. *Physical Review B*, 86:3602, 2001.
- [44] G.M. e Silva. Electric-field effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymers. *Physical Review B*, 61:10777, 2000.
- [45] H.M. Mizes and E.M. Conwell. Stability of polarons in conducting polymers. *Physical Review Letters*, 70:1505, 1993.
- [46] D.M. Basko and E.M. Conwell. Stationary Polaron Motion in a Polymer Chain at High Electric Fields. *Physical Review Letters*, 88:056401, 2002.
- [47] H.M. Mizes and E.M. Conwell. Polarons and Their Stability in Poly(Phenylenevinylene). *Synthetic Metals*, 68:145, 1995.

- 
- [48] S.V. Rakhmanova and E.M. Conwell. Polaron dissociation in conducting polymers by high electric fields . *Applied Physics Letters*, 75:1518, 1999.
- [49] A. A. Johansson and S. Stafstrom. Nonadiabatic simulations of polaron dynamics. *Phys. Rev. B*, 69:235205, 2004.
- [50] M.P. Lima and G.M. e Silva. Polaron stability under collision with different defects in conjugated polymers. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106:2603, 2006.
- [51] M.P. Lima and G.M. e Silva. Effects of impurities on polaron dynamics in conjugated polymers: Effective potentials. *International Journal of Quantum Chemistry*, 106:2597, 2006.
- [52] Z. Sun, D. Liu, S. Stafström, and Z. An. Scattering process between polaron and exciton in conjugated polymers . *Journal of Chemical Physics*, 134:044906, 2011.
- [53] A. Szabo and N. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, New York, 1996.
- [54] J.J. Sakurai. *Modern Quantum Mechanics*. Addison-Wesley, New York, 1994.
- [55] A. Einstein. *Investigations on the Theory of Brownian Movement*. Dover, New York, 1956.
- [56] D.S. Lemos. *An Introduction to Stochastic Processes in Physics*. The Johns Hopkins University Press, Baltimore and London, 2002.
- [57] G.W. Ford and M. Kac. On the Quantum Langevin Equation. *Journal of Statistical Physics*, 46:803, 1986.
- [58] J. Luczka. Non-Markovian Stochastic Processes: Colored Noise. *Chaos*, 15:026107, 2005.

- 
- [59] T. Tomé e M.J. Oliveira. *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.
- [60] W.P. Su, J.R. Schrieffer, and A.J. Heeger. Solitons in Polyacetylene. *Physical Review Letters*, 42:1698, 1979.
- [61] M.P. Lima and G.M. e Silva. Dynamical Evolution of Polaron to Bipolaron in Conjugated Polymers. *Physical Review B*, 74:224304, 2006.
- [62] A.J. Heeger, S. Kivelson, J.R. Schrieffer, and W.P. Su. Solitons in Conducting Polymers. *Reviews of Modern Physics*, 60:781–850, 1988.
- [63] C.S. Pinheiro and G.M. e Silva. Use of Polarons and Bipolarons in Logical Switches Based on Conjugated Polymers. *Physical Review B*, 65:094304, 2002.
- [64] P.H. de Oliveira Neto, W.F. da Cunha, L.F. Roncaratti, R. Gargano, and G.M. e Silva. Thermal Effects in Photogeneration of Free Carriers in Organic Conductors. *Chemical Physics Letters*, 493:283–287, 2010.
- [65] P.H. de Oliveira Neto, W.F. da Cunha, and G.M. e Silva. Charge Carrier Untrapping by Temperature Effects in Conjugated Polymers. *Europhysics Letters*, 88:67006, 2009.
- [66] W.F. da Cunha, P.H. de Oliveira Neto, R. Gargano, and G.M. e Silva. Temperature Effects on Polaron Stability in Polyacetylene. *International Journal of Quantum Chemistry*, 108:2448–2453, 2008.
- [67] G. Cerullo, D. Comoretto, S. De Silvestri, G. Dellepiane, G. Lanzani, I. Moggio, and M. Zavelani-Rossi. Sub-10 fs Excited State Evolution in Polycarbazolyldiacetylene-Polyethylene Blends. *Synthetic Metals*, 116:57, 2001.
- [68] A.A. Johansson and S. Stafström. Nonadiabatic Simulations of Polaron Dynamics. *Physical Review B*, 69:235205, 2004.

- 
- [69] X. Liu, K. Gao, J. Fu, Y. Li, J. Wei, and S. Xie. Effect of the Electric Field Mode on the Dynamic Process of a Polaron . *Physical Review B*, 74:172301, 2006.
- [70] R. H. Friend, R. W. Gymer, A.B. Holmes, J.H. Burroughes, R.N. Marks, C. Taliani, D.D.C. Bradley, D.A. Dos Santos, J.L. Brédas, M. Lögdlund, and W.R. Salaneck. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397:121–128, 1999.
- [71] C. Tanase, P.W.M. Blom, and D.M. de Leeuw. Origin of the Enhanced Space-Charge-Limited Current in Poly(P-Phenylene Vinylene). *Physical Review B*, 70:193202, 2004.
- [72] Y. Meng and Z. An. Effects of interchain coupling on photoexcitation in two coupled polymer chains in the presence of an electric field. *The European Physical Journal B*, 74:313–317, 2010.
- [73] P.H. de Oliveira Neto, W.F. da Cunha, and G.M. e Silva. Molecular Dynamics Investigation of Charge Carrier Density Influence over Mobility in Conjugated Polymers. *Journal of Physical Chemistry A*, 113:14975–14978, 2009.

# Apêndice A

Artigos publicados e submetidos durante o período de elaboração da dissertação.