



Universidade de Brasília
Instituto de Física

Dissertação de Mestrado

**Influência da Densidade de Portadores e de Efeitos Térmicos no
Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos**

SARA SANTIAGO DE BRITO

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique de Oliveira Neto
Agosto de 2014

Universidade de Brasília
Instituto de Física

**Influência da Densidade de Portadores e de Efeitos Térmicos no
Transporte de Carga em Semicondutores Orgânicos**

SARA SANTIAGO DE BRITO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Brasília como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Pedro Henrique de Oliveira Neto
Agosto de 2014

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade de Brasília. Acervo 1017560.

Brito, Sara Santiago de.
B862i Influência da densidade de portadores e de efeitos
 térmicos no transporte de carga em semicondutores
 orgânicos / Sara Santiago de Brito. -- 2014.
 v, 88 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Brasília,
Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em
Física, 2014.

Inclui bibliografia.

Orientação: Pedro Henrique de Oliveira Neto.

1. Condutores elétricos. 2. Quase-partículas (Física).
3. Polímeros. I. Oliveira Neto, Pedro Henrique de.
II. Título.

CDU 621.315.2

“Influência da densidade de portadores e de efeitos térmicos no transporte de carga em semicondutores orgânicos”

Por

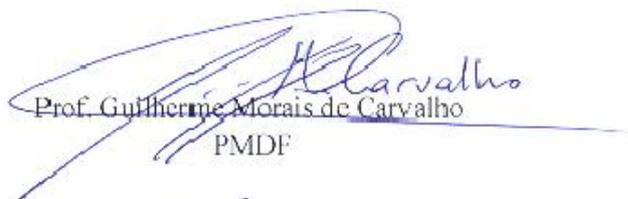
Sara Santiago de Brito

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

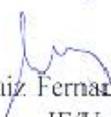
Aprovada por:



Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto
IF/UnB



Prof. Guilherme Moraes de Carvalho
PMDF



Prof. Luiz Fernando Roncaratti
IF/UnB

Prof. Dr. Fernando de Oliveira Albuquerque
Coordenador de Pós-Graduação
Instituto de Física

À minha família.

*"O temor do Senhor é o princípio da sabedoria
todos os que cumprem os seus preceitos revelam bom senso.
Ele será louvado para sempre".
Salmos 111:10.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus por ter me dado saúde e força para superar as dificuldades e cumprir mais uma etapa na minha vida.

Agradeço à minha família. Meu pai Manoel, minha mãe Irene, aos meus irmãos Ozeias, Samuel e Mateus a minha cunhada Joselene pelo apoio, conselhos e por estarem sempre ao meu lado mesmo distantes.

Aos meus tios, Irenita e Abilho, aos meus primos Samuel e Emanuel, a Pricila, DeJane e Nara. Agradeço a todos pelo apoio, carinho, dedicação, compreensão e os momentos de alegria que me proporcionaram.

Ao professor Pedro Henrique, que em minha trajetória acadêmica me orientou, pelos ensinamentos e conselhos.

Aos professores Demétrio Antônio, Willian Ferreira pela formação, conselhos e pelo auxílio durante o curso.

Ao Alexson pelo apoio, carinho, compreensão e por sempre acreditar em mim mais do que eu mesma.

À Ana Cláudia, que me acompanha nesta jornada desde a graduação, pela amizade, pelos momentos bons e por tudo que já passamos.

À professora Edina Maria pela amizade, conselhos e por está sempre me apoiando, devo muito a essa pessoa tão especial.

Aos amigos que conheci durante o curso e que irei levar para toda vida.

A esta universidade, seu corpo docente, direção e administração.

À Capes pelo apoio financeiro.

Obrigada!

Sara

Resumo

Atualmente o estudo de dispositivos fotovoltaicos vem aumentando a cada ano, isso mostra um interesse maior em pesquisas sobre o uso de materiais orgânicos em sistemas eletrônicos. Estes sistemas são utilizados para desenvolver dispositivos oriundos de materiais com características eletrônicas próprias. Aspectos como eficiência estão intimamente ligados aos processos envolvidos no transporte de carga entre moléculas. Neste sentido, a descrição dos fenômenos envolvendo diferentes tipos de portadores de carga, bem como, a influência da densidade de portadores e temperatura são fundamentais para o entendimento e o eventual melhoramento desses dispositivos. Usualmente, a criação dos portadores de carga em condutores orgânicos está ligada à absorção de fótons ou injeção de elétrons e buracos que, devido a grande interação elétron-rede, leva a criação de quasipartículas. Como consequência da utilização de materiais orgânicos se tem o desenvolvimento de materiais melhores e com menor custo de fabricação, assim como a criação de novos dispositivos eletrônicos. Somente quando dopados os polímeros conjugados apresentam propriedades ópticas e eletrônicas que os tornam ideais para a fabricação de LEDs, transistores, dispositivos óptico-eletrônicos, entre outros dispositivos. Podendo ser análogos aos metais e semicondutores. O trabalho trata do melhoramento da condução de carga entre cadeias acopladas, onde se utilizou campo elétrico externo, temperatura e interação entre quasipartículas simultaneamente. As quasipartículas estudadas foram os pólarons e bipólarons o que nos trouxe resultados positivos que podem ajudar no aperfeiçoamento e estudo da condução de carga por meio de quasipartículas em polímeros conjugados.

Palavras chave: Portadores de carga, Quasipartículas, Polímeros conjugados.

Abstract

Currently the study of photovoltaic devices is increase increasing every year, this shows a greater interest in research on the use of organic materials in electronic systems. These systems are used to develop electronic materials originating device with specific characteristics. Peculiar qualities are related to processes involved in interchain charge transport. In this sense, a phenomenological description involving temperature, different types of charge carriers, as well as, the influence of charge carriers density is fundamental to the understanding and eventual improvement of these devices. Usually, the creation of charge carriers in organic conductors is connected to photon absorption or injection of electrons in gaps, due to the large electron-phonon interaction, which leads to creation of quasiparticles. As an example of these organic materials have conductive polymers with large highlighted in scientific research today. Only when doped polymers exhibit optical and electronic properties that make them ideal for the manufacture of LEDs, transistors, optical-electronic devices, and other devices. May be analogous to metals and semiconductors. The work deals with the improvement of the driving load coupled between chains, which we used external electric field, temperature and interaction between quasiparticles simultaneously. The quasiparticles studied were the polarons and bipolarons which brought the positive results that can help improve and study of driving load by means of quasiparticles in conjugated polymers.

Keywords: Charge Carriers, Quasiparticles, Conjugated Polymer.

Sumário

	1
1 Introdução	1
1.1 História dos Polímeros condutores	1
1.2 Poliacetileno: Um condutor de eletricidade orgânico	3
1.3 Quasipartículas: Sólitons, Pólarons e Bipólarons	6
1.4 Motivação	11
1.5 Objetivos	12
2 O Modelo	14
2.1 Modelo SSH	14
2.1.1 Caso estacionário	15
2.1.2 Evolução Temporal	22
2.2 Modelo SSH Modificado	23
2.2.1 Campo Elétrico Externo	24
2.2.2 Inclusão dos Efeitos de Temperatura	25
2.2.3 Impurezas	26
2.2.4 Interação Intercadeia	27
3 Resultados e Discussões	29
3.1 Efeitos Térmicos em Quasipartículas	29
4 Conclusões	58
Apêndice	61

A	Introdução	61
A.1	Problema de muitos corpos	61
A.1.1	Princípio da Antissimetria e Determinante de Slater	63
A.2	Segunda Quantização	66
		72
	Referências Bibliográficas	72

Lista de Figuras

1.1	<i>LED orgânico formado por materiais poliméricos. Fonte: Revista Profesional de la Iluminacion y El Alumbrado site: http://www.revistaluminica.es/</i> . . .	2
1.2	<i>Circuito eletrônico orgânico. Fonte: Revista de Energia Inteligente UFRJ site: http://energiainteligenteufjf.com/.</i>	3
1.3	<i>Representação do poliacetileno em suas configurações Cis e Trans.</i>	5
1.4	<i>Representação das duas disposições do trans-poliacetileno.</i>	7
1.5	<i>Representação das bandas de energia do trans-poliacetileno na presença de um sóliton.</i>	8
1.6	<i>Representação de um sóliton na molécula de trans-poliacetileno.</i>	9
1.7	<i>Representação do Pólaron como uma redução das ligações da rede na cadeia.</i>	10
1.8	<i>Representação das bandas de energia do trans-poliacetileno na presença de um pólaron.</i>	10
1.9	<i>Estrutura das bandas de valência na presença de bipólarons.</i>	11
2.1	<i>Representação da hibridização sp^2 do carbono e das ligações σ e π. (Referência: Imagem retirada com modificações da tese de Marcelo Meira Faleiros, São Carlos, 2012.)</i>	15
2.2	<i>Algoritmo do método SCF.</i>	21
3.1	<i>Evolução temporal da densidade de carga do pólaron positivo aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013mV/\text{Å}$ e $T=0K$. Nesta simulação, observa-se que o pólaron não consegue romper a barreira de interação entre cadeias permanecendo preso até o fim da simulação.</i>	31

3.2	<i>Evolução temporal dos parâmetro de ordem do pólaron positivo aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. Na simulação, observa-se a interação dos fónons com a rede, o que se destaca também é uma flutuação na rede.</i>	32
3.3	<i>Níveis de energia para o pólaron positivo com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. Os espectros dos níveis de energia descrevem a existência de um pólaron.</i>	33
3.4	<i>Pólaron positivo aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=50\text{K}$. Nesta simulação, a quasipartícula é acelerada, porém não o suficiente para o pólaron se desprender totalmente da barreira de interação.</i>	34
3.5	<i>Níveis de energia para o pólaron com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=60\text{K}$. Nesta simulação, observa-se o surgimento de dois níveis de energia devido a colisão da quasipartícula com o fim da cadeia.</i>	35
3.6	<i>Pólaron positivo aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T = 90\text{K}$. A simulação mostra a quasipartícula passando para a cadeia de destino e se despreendendo da barreira de interação.</i>	36
3.7	<i>Níveis de energia para o pólaron com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=60\text{K}$. Nesta simulação, observa-se o surgimento de dois níveis de energia devido as colisões no fim da cadeia.</i>	37
3.8	<i>Pólaron positivo aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=90\text{K}$. A simulação mostra a quasipartícula passando para a cadeia de destino, na qual as colisões com o fim da cadeia diminuem com aumento da temperatura.</i>	38
3.9	<i>Níveis de energia para o pólaron com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=90\text{K}$. Nesta simulação, observa-se o surgimento de dois níveis de energia devido as colisões no fim da cadeia.</i>	39
3.10	<i>2 Pólarons positivos aplicados a um campo elétrico externo de $-0,0195\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. Nesta simulação, o pólaron dissocia-se antes de chegar a cadeia 2 devido a interação entre os pólarons.</i>	40
3.11	<i>Níveis de energia para 2 pólarons com campo elétrico externo de $-0,0195\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. Os níveis de energia encontram-se emaranhados o que comprova a dissociação do pólaron, onde não existe condução de carga.</i>	41

3.12	<i>2 Pólaron positivos aplicados a um campo elétrico externo de $-0,0195\text{mV}/\text{Å}$ e $T=4,7\text{K}$. Nesta simulação, os dois pólarons se dissociam devido a temperatura aplicada, neste caso, não existe condução de carga.</i>	42
3.13	<i>Níveis de energia para 2 pólarons com campo elétrico externo de $-0,0195\text{mV}/\text{Å}$ e $T=4,7\text{K}$. Os níveis de energia se encontram emaranhados o que comprova a dissociação dos dois pólarons, não havendo transporte de carga para os pólarons.</i>	43
3.14	<i>Bipólaron aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. Na simulação acima, o bipólaron passa para cadeia de destino em um tempo maior devido a sua massa efetiva e não consegue se desprender da área de interação.</i>	44
3.15	<i>Níveis de energia para o bipólaron com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. Os espectros mostram a quasipartícula na cadeia, onde o gap de energia está estreitando, isto demonstra que a cadeia está esquentando, em seguida ocorre a passagem do bipólaron a partir das oscilações.</i>	45
3.16	<i>Bipólaron aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=50\text{K}$. Nesta simulação, o bipólarom passa em menor tempo devido a temperatura aplicada, porém não se desprende da área de interação.</i>	46
3.17	<i>Níveis de energia para o bipólaron com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=50\text{K}$. Os espectros da simulação demonstram o bipólaron passando para a cadeia de destino a partir das oscilações, onde existe o estreitamento do gap logo após o sistema retorna as suas carecterísticas iniciais.</i>	47
3.18	<i>Bipólaron aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=150\text{K}$. Nesta simulação, análoga a anterior, o bipólarom passa em menor tempo devido a temperatura aplicada, porém permanece preso a área de interação.</i>	48
3.19	<i>Níveis de energia para o bipólaron com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=150\text{K}$. Os espectros da simulação demonstram o bipólaron passando para a cadeia de destino a partir das oscilações, onde existe o estreitamento do gap logo após o sistema retorna as suas carecterísticas iniciais.</i>	49
3.20	<i>Bipólaron aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=400\text{K}$. Nesta simulação, análoga a anterior, o bipólarom passa em menor tempo devido a temperatura aplicada, porém permanece preso à área de interação.</i>	50

3.21	<i>Níveis de energia para o bipólaron com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=400\text{K}$. Os espectros da simulação demonstram o bipólaron passando para a cadeia de destino a partir das oscilações, onde existe o estreitamento do gap logo após o sistema retornar as suas carecterísticas iniciais.</i>	51
3.22	<i>2 Bipólarons aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. Nesta simulação, as duas quasipartículas bipólarons passam para cadeia de destino devido às interações e sem o parâmetro de temperatura no sistema.</i>	52
3.23	<i>Níveis de energia para o 2 bipólarons com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. Os espectros da simulação demonstram os bipólarons passando para a cadeia de destino a partir das oscilações, onde existe o estreitamento do gap logo após o sistema retorna as suas carecterísticas iniciais.</i>	53
3.24	<i>2 Bipólarons aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=100\text{K}$. Nesta simulação, as duas quasipartículas bipólarons passam para a cadeia de destino. Devido às interações com o parâmetro de temperatura no sistema uma das quasipartícula passam em menor tempo.</i>	54
3.25	<i>Níveis de energia para o 2 bipólarons com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=100\text{K}$. Os espectros da simulação demonstram os bipólarons passando para cadeia de destino a partir das oscilações, onde existe o estreitamento do gap logo após o sistema retorna as suas carecterísticas iniciais.</i>	55
3.26	<i>2 Bipólarons aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=450\text{K}$. Nesta simulação, as duas quasipartículas bipólarons passam para a cadeia de destino. Devido às interações com o parâmetro de temperatura no sistema uma das quasipartícula passam em menor tempo.</i>	56
3.27	<i>Níveis de energia para o 2 bipólarons com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=450\text{K}$. Os espectros da simulação demonstram os bipólarons passando para a cadeia de destino a partir das oscilações, onde existe o estreitamento do gap logo após o sistema retorna as suas carecterísticas iniciais.</i>	57
A.1	<i>Representação do sistema de coordenadas moleculares.</i>	62

Capítulo 1

Introdução

1.1 História dos Polímeros condutores

Atualmente o estudo de dispositivos fotovoltaicos vem aumentando a cada ano. Isso mostra um maior interesse em pesquisas sobre o uso de materiais orgânicos em sistemas eletrônicos. Estes sistemas são utilizados para desenvolver dispositivos oriundos de materiais com características eletrônicas próprias. Como consequência da utilização destes materiais, tem-se o desenvolvimento de materiais melhores e com menor custo de fabricação, assim como, a criação de novos dispositivos eletrônicos. A exemplo destes materiais orgânicos, temos os polímeros condutores que possuem grande destaque. Somente quando dopados, os polímeros apresentam propriedades ópticas e eletrônicas que os tornam ideais para a fabricação de LEDs (figura 1.1), circuitos eletrônicos (figura 1.2), células fotovoltaicas entre outros dispositivos [1].

Os polímeros conjugados foram caracterizados como condutores de eletricidade somente na década de 60. No século XIX, os materiais poliméricos eram utilizados em indústrias químicas e farmacêuticas como isolantes. Desta forma, eram classificados como moléculas saturadas, isto é, todos os quatro elétrons da camada de valência do carbono formam ligações sigma. Os polímeros conjugados, diferentes dos saturados apresentam propriedades eletrônicas de interesse para a preparação de dispositivos ópticos-eletrônicos [2].

No ano de 1960, o composto orgânico doador de elétrons chamado de Tetratiofuevaleno (TTF) foi sintetizado pela primeira vez pelo cientista Fred Wudl. A partir deste estudo os materiais orgânicos tiveram grande destaque no que diz respeito à condutividade. Desde

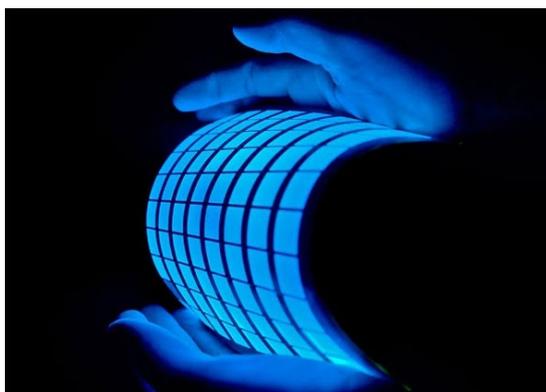


Figura 1.1: *LED orgânico formado por materiais poliméricos.* Fonte: *Revista Profesional de la Iluminacion y El Alumbrado* site: <http://www.revistaluminica.es//>

então, o que era antes considerado apenas como isolante passa a ter grande relevância e ser alvo de pesquisas na comunidade científica. Em 1973, pesquisadores obtiveram simultaneamente grandes resultados, onde fizeram a junção do Tetratiofuevaleno TTF com o composto Tetracianoquinodimetano (TCNQ), sendo uma molécula aceitadora de elétrons. Os cientistas tiveram como resultado um condutor sólido, ou seja, essa junção TTF e TCNQ gerou um cristal orgânico com alto poder de condução elétrica. A estrutura deste cristal é caracterizada por uma geometria plana entre as moléculas de cada composto. As moléculas que compõem os cristais são rearranjadas em colunas que se alternam sendo paralelas entre si. O composto TTF é influenciado pela ação do composto TCNQ, havendo uma transferência de elétrons entre as moléculas dos pares de TTF/TCNQ. Desta forma, esta molécula caracteriza a condutividade do seu sistema como um modelo de uma única dimensão. Este fato é resultante de uma maior condução no eixo das colunas, onde se torna menor nas direções perpendiculares. Quanto a outras combinações de moléculas doadoras ou aceitadoras, surgiram ainda diversos tipos de cristais orgânicos que apresentaram a mesma estrutura de condução unidimensional. Esses novos cristais gerados por combinação passaram a ser chamados de cristais condutores por transferência de carga [1].

A condução por meio de polímeros feita em cristais por transferência de carga ganhou destaque a partir de diversos trabalhos científicos. Desta forma, a comunidade científica passou a estudar com maior detalhamento sobre estes materiais com o objetivo de melhor compreender seus mecanismos de condução, além de se obter novas classes de condutores orgânicos [1]. Em 1971, o grupo coordenado por Hideki Shirakawa sintetiza pela primeira vez o poliacetileno (CH_x) [1]. O fato ocorreu quando, na tentativa de sintetizar a molécula

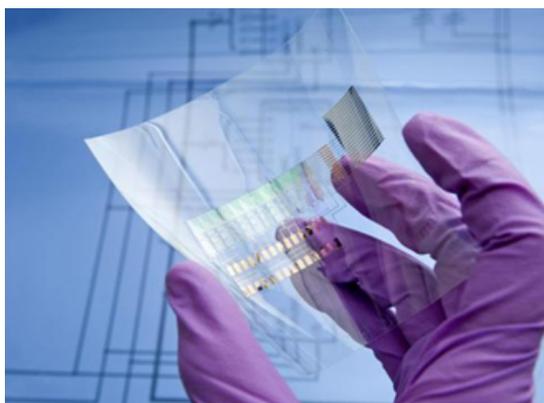


Figura 1.2: *Circuito eletrônico orgânico*. Fonte: *Revista de Energia Inteligente UFRJ* site: <http://energiainteligenteufjf.com/>.

polimérica, um estudante de Shirakawa do instituto de tecnologia de Tóquio produziu um lustroso filme prateado semelhante a uma folha de alumínio [2]. Reavaliando sua metodologia o estudante constatou que utilizou, na molécula de poliacetileno, uma quantidade de catalizador 1000 vezes maior que o previsto para sintetização [1]. Em maio do ano de 1977, o *journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, publicou o artigo sobre a síntese dos polímeros condutores desenvolvidos por H. Shirakawa et al, com o título *Synthesis of electrically conducting organic: Halogen derivatives of polyacetylene (CH_x)* cujos demais autores eram MacDiarmid e Alan J. Heeger [3]. Estes e outros trabalhos resultaram no Nobel de Química no ano 2000 [3]. Onde Hideki Shirakawa contribuiu com a sintetização, Alan MacDiarmid com a caracterização e Alan J. Heeger com a modelagem da molécula de poliacetileno. Com os trabalhos de Shirakawa foram gerados novos polímeros condutores, conhecidos como polímeros conjugados [4, 5]. A partir desta descoberta, os semicondutores orgânicos passaram a ser importantes por possuírem características de materiais condutores mantendo ainda assim a leveza, processabilidade e propriedades mecânicas de um polímero convencional [3].

1.2 Poliacetileno: Um condutor de eletricidade orgânico

A palavra polímero é de origem grega onde poli significa muitos e mero é uma unidade de repetição [2]. Neste caso, o poliacetileno é um tipo de molécula orgânica na qual possui uma extensa cadeia de átomos, aproximadamente 3.000 átomos. Tal molécula é formada

por monômeros de acetileno. Suas unidades são repetidas, onde suas ligações se alternam em simples e duplas entre os átomos de carbono [1]. Cada átomo de carbono faz uma ligação com um átomo de hidrogênio, além de ligar-se a outros dois átomos de carbono em uma estrutura linear [6, 7].

Nos anos de 1930 e 1940 o poliacetileno foi alvo de diversas controvérsias por conta de sua simetria [1]. Classificado como um isolante no modelo de bandas de energia por Rudolph Peierls, o poliacetileno possuía uma simetria que era questionada por pesquisadores [1]. Este fato se deu pela estrutura da molécula de poliacetileno ser formada por elétrons π , que até então, não se sabiam quais funções eram exercidas por estes elétrons nas cadeias [1]. Logo, teoricamente, os questionamentos se resolveram a partir da compreensão de que o poliacetileno é um polímero. Isso justifica suas propriedades apresentarem características unidimensionais. No entanto, tomando como conjugada, a simetria do poliacetileno apresenta uma separação entre o último estado eletrônico ocupado e o primeiro vazio [6]. Desta forma, a molécula apresenta propriedades de um semiconductor [6].

O teorema criado no ano de 1953 por Rudolph Peierls justificava esta propriedade em condutores unidimensionais [1]: *"qualquer condutor unidimensional é instável, sujeito a transformações estruturais que podem torná-lo semiconductor"*.

A partir deste teorema, pôde-se constatar que o poliacetileno, sendo uma molécula conjugada, adquiriu uma estrutura mais estável. Sua estrutura resulta em ligações com distâncias diferentes entre os grupos CH (Carbono e Hidrogênio) [1]. Têm-se ligações π , que estão a uma menor distância quando comparadas aos carbonos unidos por ligação σ [1]. Este processo é chamado de dimerização, ou seja, é o processo de conjugação da molécula de poliacetileno. No entanto, as moléculas de poliacetileno ligam-se fracamente com a cadeia vizinha. Como resultado, os materiais construídos por moléculas de poliacetileno são flexíveis [1].

A molécula de poliacetileno pode ser sintetizada sob duas configurações ou isômeros obtidos experimentalmente. Os isômeros classificados em cis ou forma de armchair e isômero trans ou forma de zig-zag onde são representados na figura 1.3.

Para todas as configurações foram realizadas experiências que iriam comprovar a maior condutividade em cada tipo de isômero. O procedimento realizado na análise da condutância é chamado de dopagem, que foi realizado nas moléculas de trans-poliacetileno e cis-poliacetileno. A dopagem consiste em inserir ou retirar substâncias também, conhecidas como impurezas, com a finalidade de prover características de condução [9]. Apesar das

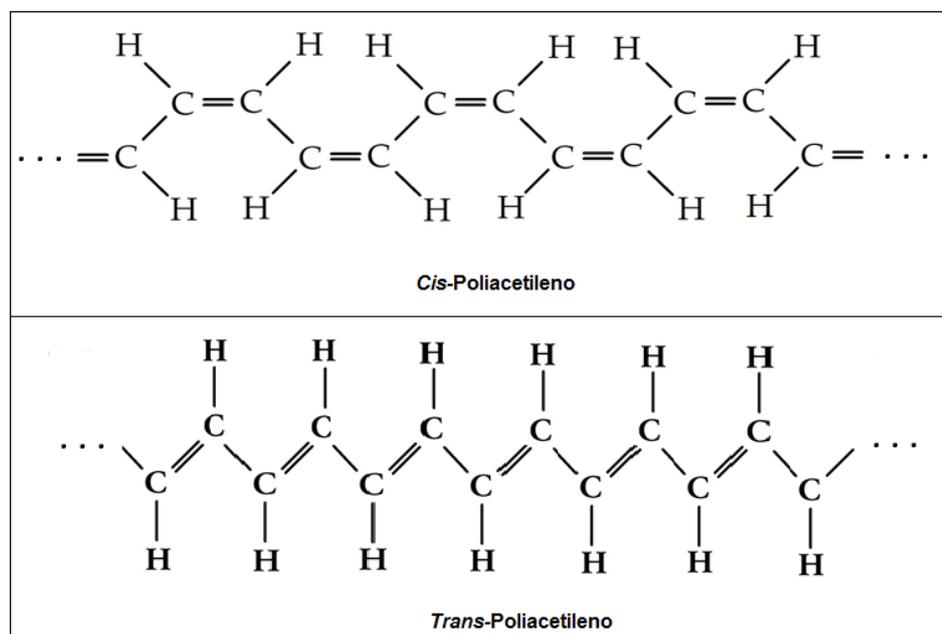


Figura 1.3: Representação do poliacetileno em suas configurações *Cis* e *Trans*.

duas configurações mostrarem elétrons livres desemparelhados no experimento, o isômero trans foi constatado com maior mobilidade [1]. Foram aplicados altos níveis de dopagem no trans-poliacetileno, sendo que esta condutividade foi comparada com a de condutores metálicos [9]. De modo que, com estes experimentos, se comprovou a condutividade em materiais orgânicos por meio da dopagem [1]. Além de possuírem a capacidade de condução de carga quando dopados, os materiais orgânicos podem ser controlados quanto à quantidade de impurezas inseridas na molécula. Assim, o seu grau de condutividade pode ser controlado.

O estudo e a descoberta de diversos outros polímeros condutores foram inevitáveis. Como resultados das diversas sintetizações, surgiram novos polímeros condutores, dentre eles: o polifenilacetileno, polifenilenos, politiofenos, polianilina entre outros [9]. Muitos são os polímeros que podem conduzir eletricidade por meio da dopagem química. No entanto, o poliacetileno é o polímero que possui maior condutividade entre os materiais orgânicos já encontrados até hoje [10]. Desta forma, a sua condutividade pode-se assemelhar a de um metal.

1.3 Quasipartículas: Sólitons, Pólarons e Bipólarons

Os polímeros apresentam em sua formação estruturas com ligações que se alternam entre simples e duplas, dando origem a sistemas conjugados. No entanto, esta estrutura resulta na formação de polímeros conjugados com propriedades eletrônicas relevantes. Tais propriedades são devido a um novo portador de carga. Quando adicionamos ou extraímos elétrons, podemos transformar moléculas poliméricas, antes consideradas como isolantes, em condutoras por meio do processo de dopagem. O que corresponde, em termos químicos, na redução ou oxidação da molécula polimérica. Este procedimento de inserir ou retirar elétrons nas cadeias poliméricas é denominado de dopagem química. Quanto às moléculas, elas podem ser classificadas como dopantes podendo ser aceitadores ou doadores de elétrons. A ação desempenhada pelo dopante é de transferir elétrons para outros níveis de localização. No ano de 1979, os professores Rice e Su e de Schrieffer e Heeger, propuseram independentemente o primeiro modelo que explicasse melhor os mecanismos de condução em polímeros conjugados por meio de quasipartículas, conhecido como modelo SSH [1]. Neste modelo, o condutor orgânico é formado por cadeias finitas, tornando assim natural a possibilidade de ocorrência de defeitos estruturais. Estes poderiam ser criados por dopagem ou fotoexcitação [1]. Tais defeitos alteram o perfil de dimerização da cadeia gerando formas específicas de configurações dos grupos CH [1]. A partir do momento em que a cadeia é sujeita a campos elétricos externos, se os defeitos possuem cargas, estes se movimentam ao longo da cadeia [1]. Os defeitos presentes nas cadeias das moléculas comportam-se como portadores de carga [1]. Por este motivo recebem o nome de quasipartículas [1].

Na década de 60 descobriu-se um tipo de excitação eletrônica diferente das já existentes (elétrons e buraco) [11]. Esta excitação é caracterizada pela existência de uma parede de domínio que separa as diferentes ligações simples e duplas na estrutura das moléculas poliméricas. Estas novas excitações foram denominadas de *misfits* [1, 11, 12]. Estas são consideradas excitações não lineares resultantes da variação do nível de energia nas cadeias quando há movimentação da parede de domínio. Os *misfits* podem alcançar vários sítios nas moléculas poliméricas [11]. Este fato foi demonstrado nos trabalhos do grupo de Rice e de Su, Schrieffer e Heeger em 1979 [11]. Estes e outros trabalhos propuseram que a variação da energia do sistema nas cadeias, devido às paredes de domínio, é muito pequena [1]. Deste modo, conclui-se que a excitação não linear (*misfits*) é livre para se deslocar pela cadeia [1]. Outro fator significativo da excitação não linear alcançar muitos sítios é possuir

uma natureza qualitativa. A largura das paredes possui massa efetiva [11]. Quanto a sua magnitude, a massa é excessivamente pequena e abaixo da escala atômica para a excitação eletrônica [11]. Desta forma, pode-se considerar a parede de domínio como uma partícula quântica [11].

As paredes de domínio se movimentam livremente nas cadeias e suas propriedades permanecerem constantes em toda sua propagação. Devido suas características ser similar há uma entidade física, estas excitações são chamadas de *sólitons* [11]. Na física ondulatória, os sólitons são ondas que se deslocam a uma velocidade constante e mantém a sua forma. Desta maneira, os sólitons permanecem com o mesmo perfil independente da sua posição na cadeia [12].

O movimento dos sólitons no poliacetileno resultará em uma deformação local, ou seja, haverá uma mudança das ligações dos átomos. As ligações simples se reduzem a ligações duplas e as ligações duplas por sua vez aumentam para ligações simples.

Considerando uma cadeia polimérica de acetilenos formada por monômeros ordenados por A e B , onde a figura 1.4, representa as duas estruturas de ligações possíveis da molécula passando da fase 1 para a fase 2 na qual existe mudança nas ligações.

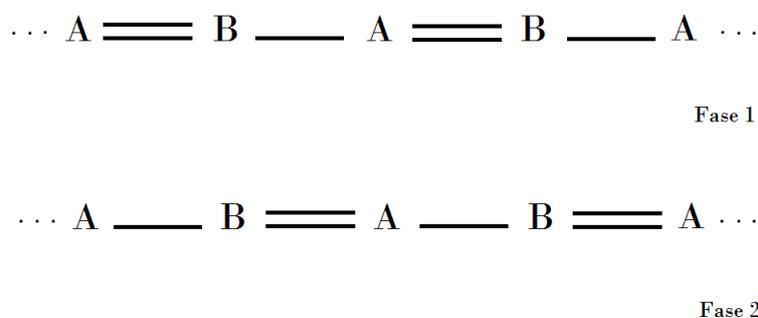


Figura 1.4: *Representação das duas disposições do trans-poliacetileno.*

Como os monômeros são análogos entre si (fase 1 e 2) e a cadeia é grande o bastante para se desprezar os efeitos de borda, logo as energias das duas fases são iguais, o que se remete a uma dupla degenerescência do estado totalmente dimerizado do poliacetileno [11].

Os sólitons se destacam quanto à conversão das ligações nas cadeias. A formação do sóliton em uma molécula polimérica é resultante do aparecimento de um único estado

eletrônico no centro das bandas de energia, demonstrado na figura 1.5, onde o sólito neutro possui spin $\frac{1}{2}$ e carga 0, o sólito positivo possui carga $+e$ e spin 0 e o sólito negativo possui carga $-e$ e spin 0.

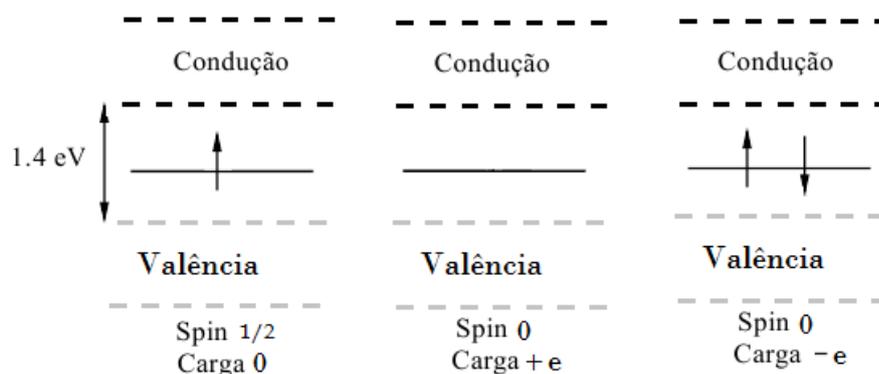


Figura 1.5: *Representação das bandas de energia do trans-poliacetileno na presença de um sólito.*

Neste caso, o *gap* é a diferença entre o mais alto estado eletrônico ocupado e o mais baixo estado eletrônico desocupado com energia de aproximadamente 1,4 eV. O sólito é caracterizado pela aparição de um único estado ocupado no meio do gap, onde os níveis de energia podem ser descritos sob três formas: sólito neutro, sólito positivo e sólito negativo. No sólito neutro o nível de energia no meio do gap é ocupado por um único elétron. Em consequência do grau de simetria do poliacetileno, o sólito é energeticamente descrito pela presença de um estado próximo ao centro do gap [1]. Para o sólito positivo não existe spin ocupando o nível de energia no meio gap. No caso em que o sólito for negativamente carregado, dois elétrons emparelham-se para ocupar este estado [12]. Como todos os outros elétrons do sistema estão emparelhados, os sólitons neutros possuem spin $\pm\frac{1}{2}$ e os sólitons carregados possuem spin nulo [1, 12]. Quimicamente o sólito é um radical que possui um número ímpar de elétrons sujeito à reações químicas com maior facilidade [13].

O sólito no poliacetileno equivale a uma mudança no padrão das ligações, ou seja, define-se como uma inversão entre as ligações duplas e simples. Na molécula de trans-poliacetileno, por exemplo, representada pela figura 1.6, o sólito corresponde à mudança de fase, saindo da fase 1 para a fase 2. O sólito que anteriormente era demonstrado como uma mudança de ligações, exposta na figura 1.4, em uma cadeia real se apresenta no

comprimento de aproximadamente 20 sítios [12].

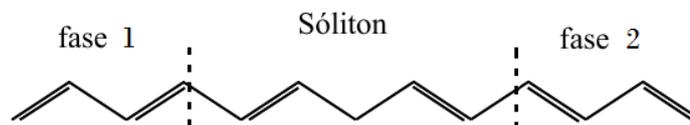


Figura 1.6: *Representação de um sóliton na molécula de trans-poliacetileno.*

O sóliton aparece naturalmente na molécula de trans-poliacetileno, sendo uma deformação local na cadeia (figura 1.6) em que há uma mudança nas ligações dos átomos, onde foi apresentada no trabalho realizado por Su, Schirifer e Heeger no ano de 1979 [14]. No entanto, para explicar o mecanismo de condução da molécula de trans-poliacetileno e de outros polímeros a quasipartícula sóliton não é suficiente. Neste caso, existem outras quasipartículas que explicam a condução de carga em polímeros conjugados que são os Pólarons e Bipólarons.

Diferente do sóliton, a quasipartícula pólaron é um estado ligado de um par de sólitons, onde se têm a junção de um sóliton carregado com um sóliton neutro [12]. O pólaron é gerado quando os íons das cargas opostas das moléculas se movimentam e uma onda eletromagnética é gerada; um campo de polarização passa a afetar o movimento dos elétrons na molécula causando uma deformação na cadeia. Desta forma, podemos afirmar que um pólaron é uma distorção na cadeia, onde se tem uma única carga associada a ele. Definindo assim, o pólaron como quasipartícula, por se comportar como portador de carga, onde a interação entre elétrons e fônons resulta na distorção da cadeia, esta distorção se trata de um pólaron. Para o pólaron a carga associada é $\pm e$ [12]. Tal distorção trata-se de uma redução das ligações simples e aumento das ligações duplas, análogo ao sóliton, porém, sem mudança de fase, representada na figura 1.7 [12].

Este defeito resultante do campo elétrico resulta no surgimento de dois níveis de energia no meio do gap, um preenchido e um semipreenchido. No modelo de bandas, a quasipartícula pólaron é caracterizada pela figura 1.8, onde os níveis de energia do pólaron podem ser ocupados sob duas formas, podendo ser classificados como pólaron positivo ou negativo, dependendo da ocupação dos spins nos níveis de energia no meio do gap, onde o pólaron positivo possui carga $+e$ e spin $\frac{1}{2}$ e o pólaron negativo possui carga e e spin $\frac{1}{2}$.

Outra quasipartícula associada ao deslocamento de cargas nas cadeias poliméricas são

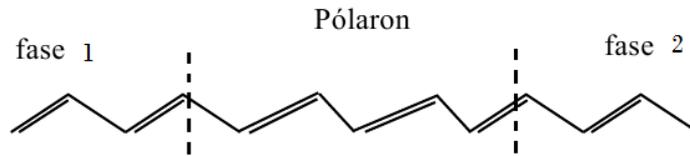


Figura 1.7: Representação do Pólaron como uma redução das ligações da rede na cadeia.

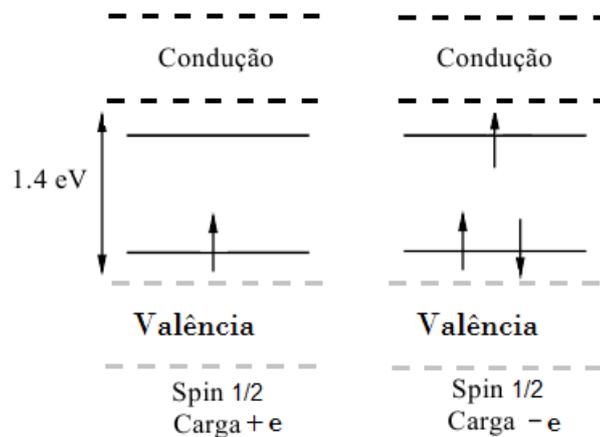


Figura 1.8: Representação das bandas de energia do trans-poliacetileno na presença de um pólaron.

os bipólarons. Neste caso, a distorção possui duas cargas associadas que são resultantes da interação elétron-fônon [11]. Temos então dois pólarons associados com carga $\pm e$ e interagindo entre si [11]. Na distribuição de energia das bandas de valência tem-se o estreitamento mais destacado dos níveis de energia no interior do gap, caracterizado na figura 1.9, que se sujeita a uma distorção mais acentuada na cadeia, neste caso, os níveis de energia do bipólaron podem ser ocupados sob duas formas, podendo ser classificado como bipólaron positivos ou negativos, dependendo da ocupação dos spins nos níveis de energia no meio do gap [11]. O bipólaron positivo possui carga $+2e$ e spin 0 e o pólaron negativo possui carga $2e$ e spin 0.

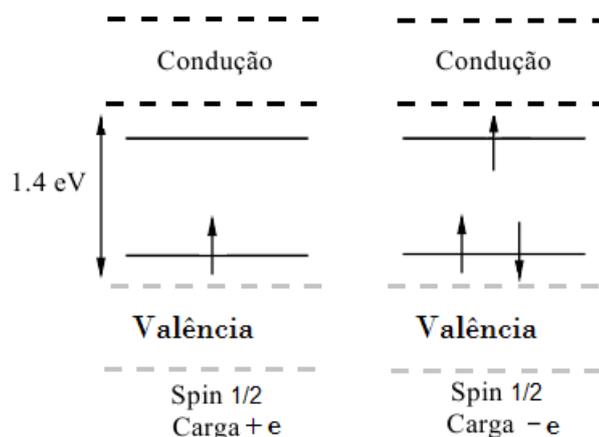


Figura 1.9: *Estrutura das bandas de valência na presença de bipolarons.*

1.4 Motivação

Historicamente, os plásticos vieram substituir os isolantes a base de papel. Sua função na indústria era apenas de um material barato, leve, flexível e altamente isolante de eletricidade. A facilidade e o baixo custo de processamento fizeram dos polímeros condutores atrativos para indústria tecnológica na fabricação de dispositivos eletrônicos. Os polímeros conjugados apresentaram propriedades ópticas e eletrônicas que são favoráveis para a fabricação de dispositivos óptico-eletrônicos. Suas aplicações estão desde transistores de filme fino, displays a fotovoltaicos orgânicos [1]. Tendo destaque os fotovoltaicos orgânicos, onde estes apresentam diversas vantagens como: o baixo custo de fabricação, o controle de condução, a flexibilidade dos materiais e a resistência, além de serem materiais encontrados na natureza [2]. Os polímeros conjugados são utilizados na fabricação de baterias recarregáveis, sensores, capacitores, transdutor mecânico para robótica, monitores, mostradores, microeletrônica, tintas, fonte alternativa de energia (células solares), absorção de radiação entre outros dispositivos [2].

Usualmente a criação dos portadores de carga em condutores orgânicos está ligada à absorção de fótons ou injeção de elétrons e buracos que, devido a grande interação elétron-rede, leva a criação de quasipartículas. Recentemente, em um trabalho teórico, observou-se o efeito da temperatura no desaprisionamento de pólarons e no transporte de carga entre cadeias no polímero conjugado cis-poliacetileno. Os resultados sugerem um aumento na delocalização da carga devido aos efeitos térmicos gerando maior mobilidade aos portadores

[15]. Em outro trabalho, foi investigada a influência do número de bipólaron e os efeitos da temperatura sobre o mecanismo de transporte de carga em um polímero condutor, o cis-poliacetileno, dopado sob a ação de um campo elétrico externo. Constatou-se que para densidades maiores, a mobilidade global de sistemas tende a aumentar e, a temperatura também é observada como um papel importante no aumento da mobilidade dos portadores de carga [16]. Porém, o primeiro estudo leva em consideração apenas as quasipartículas se deslocando em uma cadeia [15]. Também, o efeito da densidade de portadores no transporte de carga entre duas cadeias permanece pouco descrito no segundo trabalho [16]. Desta maneira, o presente trabalho consiste na caracterização do transporte de carga e a interação de quasipartículas entre cadeias acopladas da molécula de cis-poliacetileno. Será levado em consideração efeitos térmicos e a densidade de carga das quasipartículas.

1.5 Objetivos

O objetivo deste trabalho é a análise da interação entre quasipartículas. Descrevendo a dinâmica do sistema e a utilização dos parâmetros de temperatura, campo elétrico externo e interação entre quasipartículas em polímeros conjugados. Especificamente, o transporte de carga entre cadeias do polímero poliacetileno em sua isomeria cis. Foram levados em considerações vários regimes de temperatura, campo elétrico, densidade de carga e interação entre as quasipartículas. Neste estudo, foram investigados tanto pólarons quanto bipólaron e a influência da interação entre as quasipartículas para o transporte de carga entre cadeias. Além disso, foi investigada qual a contribuição da massa efetiva de cada quasipartícula, assim, como a sua influência para o deslocamento intercadeia e intracadeia no cis-poliacetileno. O trabalho foi realizado visando apresentar benefícios para o transporte de carga em polímeros condutores e para uma melhor caracterização na dinâmica e interação de quasipartículas entre cadeias. Nesta análise, foram utilizados diferentes intensidades de campos elétricos externos para se obter uma maior mobilidade da carga e diferentes regimes de temperatura para o efetivo transporte de carga e desaprisonamento de quasipartículas da área de interação entre cadeias em polímeros condutores. Além de se utilizar mais uma quasipartícula na cadeia de origem para a análise da interação entre quasipartículas para o efetivo transporte de carga entre cadeias. Neste trabalho, utilizou-se pela primeira vez os parâmetros de temperatura, campo elétrico externo e interação entre quasipartículas simultaneamente.

Foi utilizado o modelo Su-Schrieffer-Heeger (SSH) modificado para incluir efeitos de temperatura, campo elétrico externo, interação entre cadeias e quebra de simetria de Brazovskii-Kirova. Os efeitos de temperatura para os sistemas orgânicos investigados foram incluídos a partir de uma equação de Langevin. A dinâmica do sistema foi resolvida num tratamento numérico. A metodologia a ser utilizada para caracterizar o sistema de duas cadeias acopladas e a sua evolução no tempo foi a dinâmica de Eherenfest.

Capítulo 2

O Modelo

Neste capítulo, estudaremos o modelo teórico SSH (Su-Schiff-Heeger). Serão analisadas as condições iniciais do caso estacionário e a evolução temporal do sistema. Utilizaremos as equações de Schrödinger e Euler-Lagrange para resolver a parte dinâmica e estática do sistema, onde a localização da rede é descrita classicamente pela equação de Euler-Lagrange e a equação de Schrödinger é utilizada para tratar dos elétrons p em segunda quantização. Utiliza-se o modelo Tight-binding assumindo-se que os orbitais eletrônicos são fracamente superpostos. O modelo SSH será modificado para incluir efeitos de temperatura, campo elétrico externo e interação entre cadeias no sistema.

2.1 Modelo SSH

O modelo SSH trata-se de um tight-binding semi-empírico que considera apenas as interações entre os sítios vizinhos mais próximos, onde os potenciais da rede são fracamente superpostos. Este modelo é o mais simples e o que melhor descreve a dinâmica em sistemas condutores de carga elétrica composta por cadeias poliméricas, assim como quasipartículas em semicondutores orgânicos. Nesta seção, será apresentado o modelo utilizado que foi dividido em duas partes: estados iniciais e a evolução temporal do sistema. Por fim, será apresentada a modificação do modelo SSH para inclusão dos termos de temperatura a partir da equação de Langevin.

2.1.1 Caso estacionário

O poliacetileno é um sistema molecular caracterizado por uma condição estacionária. Esta molécula possui em sua composição uma cadeia unidimensional de estrutura aproximadamente linear, composta por átomos de carbono interligados. Estas ligações entre átomos de carbono serão analisadas utilizando a aproximação de primeiros vizinhos numa expansão de segunda ordem [14]. Tal aproximação resultará em uma cadeia unidimensional de átomos de carbono que interagem apenas com seus primeiros vizinhos. O elétron π existente em cada sítio, estará localizado perpendicular à cadeia que, por sua vez, é originária do processo de hibridização sp^2 do carbono do carbono [14]. A estrutura química do poliacetileno na sua simetria cis é representada na figura 2.1:

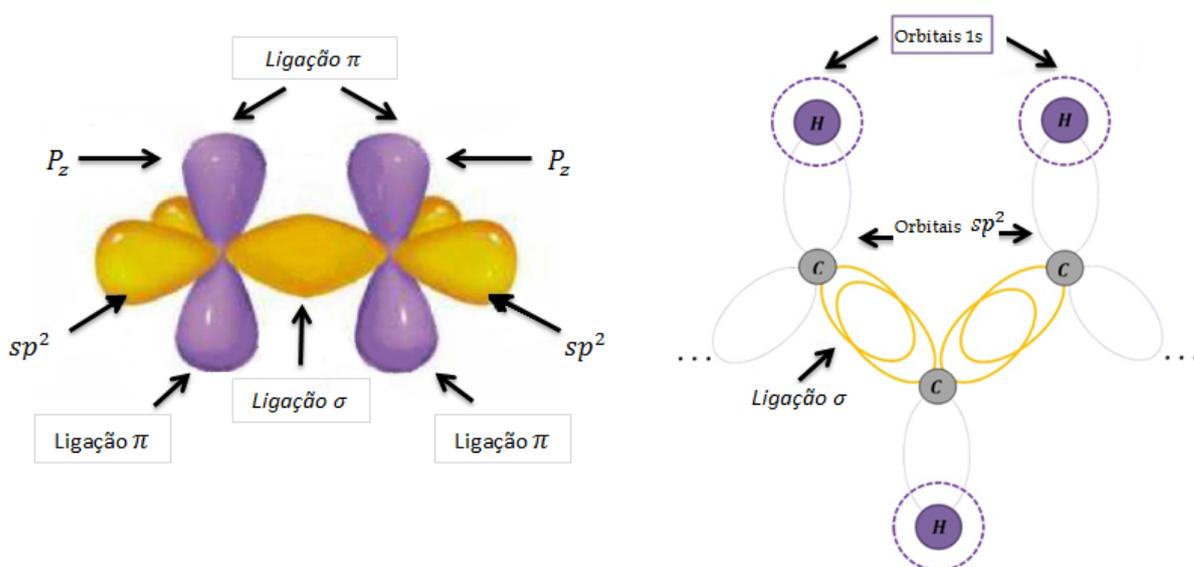


Figura 2.1: Representação da hibridização sp^2 do carbono e das ligações σ e π . (Referência: Imagem retirada com modificações da tese de Marcelo Meira Faleiros, São Carlos, 2012.)

Os polímeros conjugados apresentam propriedades eletrônicas diferentes dos polímeros saturados [3]. Tais propriedades eletrônicas geram grande interesse para a preparação de dispositivos ópticos-eletrônicos. Nos polímeros saturados, os quatro elétrons de valência do átomo de carbono ($1s^2 2s^2 1p_x^1 p_y^1$) sofrem um processo de hibridização com a formação de orbitais do tipo sp^3 que são usados em ligações covalentes com outros quatro átomos [3]. Já nos polímeros conjugados, representado na figura 2.1, temos quatro elétrons de valência do carbono que sofrem um processo de hibridização com a formação de orbitais do tipo

sp^2 , possibilitando a cada átomo de carbono ligar-se a três outros átomos [3]. Assim, três dos quatro elétrons dos átomos de carbono são localizados em orbitais do tipo σ e o quarto elétron de valência permanece em um orbital do tipo p_z , sendo possível, assim, uma ligação do tipo π [3]. Esta ligação π caracteriza um estado mais deslocalizado, possibilitando a formação de bandas π [3]. As bandas π darão uma característica de metal ou semicondutor ao polímero conjugado independente de suas bandas estarem ou não totalmente preenchidas. No entanto, os polímeros conjugados, contrário aos saturados, apresentam propriedades eletrônicas de grande interesse para a construção de dispositivos condutores mantendo as características materiais de um polímero convencional [3].

O sistema molecular pelo qual estamos tratando é conjugado do tipo π , nos quais existem alternâncias entre as ligações simples e duplas ao longo da cadeia principal. Utilizaremos a aproximação de Hückel, por se tratar de uma aproximação que descreve sistemas π conjugados, na descrição dos elétrons σ . Sobretudo esta aproximação fornece informações qualitativas a respeito das propriedades eletrônicas de uma grande classe de sistemas moleculares [14]. Os átomos de carbono neste sistema são tratados como idênticos entre si. Este fato significa que, as integrais de interação de Coulomb do sistema são iguais. Pode-se concluir com este fato que a aproximação de Hückel depende do tamanho das ligações σ na molécula. Desta forma, as integrais de transferência só são válidas para pequenas variações do tamanho das ligações [1].

Os elétrons π descrevem uma interação menos localizada, no modelo, onde são aproximados utilizando-se uma expansão em primeira ordem do termo de Hopping, representada pela equação 2.1, que é válido para pequenas variações dos tamanhos das ligações π [11]. Esta aproximação é justificável, uma vez que, o espaçamento da rede é da ordem de $1,22\text{\AA}$, para a média da coordenada u_n tem-se aproximadamente $0,04\text{\AA}$. Utiliza-se então:

$$t_{nj,n+1} = [1 + (-1)^n \delta_0] (t_0 - \alpha y_{jn}). \quad (2.1)$$

O termo t_0 é denominado como integral de Hopping para cadeia totalmente não dimerizada, onde o coeficiente angular α é a constante de acoplamento elétron-fônon. Define-se $y_{jn} \equiv u_{jn+1} - u_{jn}$, em que u_{jn} é a coordenada de deslocamento para cadeia totalmente não dimerizada e j indexa a cadeia. O termo que representa a alteração do comprimento da ligação entre os sítios n e $n+1$ é dado por y_n . A amplitude de probabilidade entre os sítios é dada por $t_{n,n+1}$. Esta amplitude fornece a probabilidade de encontrar o elétron π no sítio

n e no sítio vizinho $n + 1$. Para o cis-poliacetileno há a utilização do termo de quebra de simetria de Brazoviski-Kirova que é representado pelo símbolo δ_0 [14]. Para a simetria cis, este termo garante que a probabilidade de transferência para um elétron seja diferente para diferentes vizinhos.

A dinâmica do sistema é resolvida numa abordagem numérica no contexto da aproximação de Hartree-Fock Irrestrita Dependente do Tempo. Esta aproximação consiste em uma aproximação para a determinação da função de onda e a energia de um sistema quântico de muitos corpos em um estado estacionário. Utilizou-se o hamiltoniano abaixo para o estudo do sistema:

$$H = H_1 + H_2 + H_{int.}, \quad (2.2)$$

onde H_1 e H_2 são as Hamiltonianas do modelo SSH e $H_{int.}$ é a interação entre cadeias. Utilizando j para indexar cadeias o hamiltoniano utilizado é representado em um formalismo de segunda quantização descrito na forma:

$$H_j = \sum_{n,s} t_{jn,n+1} \left(C_{jn+1,s}^\dagger C_{jn,s} + C_{jn,s}^\dagger C_{jn+1,s} \right) + \sum_n \frac{k}{2} y_{jn}^2 + \frac{1}{2} \sum_n \frac{P^2}{M}, \quad (2.3)$$

onde $C_{jn,s}$ é o operador de aniquilação de um elétron π com spin s no n -ésimo sítio, $C_{jn+1,s}^\dagger$ é o operador de criação de um elétron π no sítio $n + 1$. O segundo termo representa o potencial efetivo associado às ligações σ e o último termo descreve a energia cinética dos sítios, onde M é a massa do grupo CH , ou seja, grupo dos átomos de Carbono e Hidrogênio.

Para resolver o problema foi utilizado o método de Hartree-Fock, também chamado de teoria do campo auto-consistente (self-consistent field, SCF), usado para resolver sistemas atômicos e moleculares em uma formulação de Slater. Esta teoria consiste em considerar a distribuição de carga de cada elétron como a média da distribuição de carga de todos os elétrons. Nesse caso, o problema se resolve através de um método iterativo, onde é postulada uma determinada distribuição eletrônica que resulta em um potencial aproximado. Este processo, por sua vez, atua na construção de um Hamiltoniano também aproximado. Resolvendo este Hamiltoniano tem-se uma nova solução para a função de onda do sistema, representada por ψ , e conseqüentemente é melhor que a primeira. Desta forma, o campo gerado a partir da nova ψ dá origem a um novo Hamiltoniano que por conseqüência resulta em um novo campo. Este processo se repete até que o campo seja auto-consistente no sistema, isso significa que o potencial calculado em duas interações decorrentes seja calculado

até que se torne constante [17].

O Hamiltoniano do problema para o estado inicial do campo auto-consistente é resultante de uma diagonalização sendo representado pela equação 2.4, onde este estado será propagado no tempo

$$H = - \sum_k E_k a_k^\dagger a_k. \quad (2.4)$$

Para resolver o hamiltoniano do sistema de forma que se tenha um hamiltoniano diagonal será utilizado o determinante de Slater. Na equação 2.4, os E_k são as autoenergias do sistema, o índice k representa os orbitais do determinante de Slater. Será utilizada a combinação linear do operador a_k^\dagger para os operadores de criação $C_{j_{n+1},s}^\dagger$ e seu transposto conjugado. De forma geral, temos os operadores representados na equação 2.5

$$C_n^\dagger = \sum_k \psi_{k,n}^* a_k^\dagger; \quad C_n = \sum_k \psi_{k,n} a_k. \quad (2.5)$$

Substituindo os operadores na Hamiltoniana, equação 2.6,teremos então:

$$H = - \sum_{n,k,k',s} (t_{n+1,n} \psi_{k,n+1}^* + t_{n,n-1} \psi_{k,n-1}^*) \psi_{k',n} a_k^\dagger a_{k'}. \quad (2.6)$$

Para a diagonalização da hamiltoniana a expansão precisa satisfazer a condição apresentada na equação 2.7:

$$E_k \psi_{k,n}^* = t_{n+1,n} \psi_{k,n+1}^* + t_{n,n-1} \psi_{k,n-1}^*. \quad (2.7)$$

O sistema também pode ser descrito e resolvido de forma matricial em que os termos $t_{n,1}$ e $t_{1,n}$ são resultantes do problema, cujas condições de contorno são periódicas:

$$\begin{bmatrix} 0 & t_{2,1} & 0 & \dots & t_{n,1} \\ t_{1,2} & 0 & t_{3,2} & & 0 \\ 0 & t_{2,3} & 0 & & 0 \\ \vdots & \vdots & & \ddots & t_{n+1,n} \\ t_{1,n} & 0 & \dots & t_{n,n+1} & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \psi_{k,1}^* \\ \psi_{k,2}^* \\ \psi_{k,3}^* \\ \vdots \\ \psi_{k,n}^* \end{bmatrix} = E_k \begin{bmatrix} \psi_{k,1}^* \\ \psi_{k,2}^* \\ \psi_{k,3}^* \\ \vdots \\ \psi_{k,n}^* \end{bmatrix} \quad (2.8)$$

Na forma de uma matriz o sistema é montado de maneira a escolher um conjunto de variáveis de transferência $\{u_n\}$ de forma que se conheça empiricamente os valores da integral de hopping t_0 e da constante de acoplamento α . Após a escolha do conjunto de variáveis a matriz é montada usando a equação $t_{n+1,n} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)$. Diagonalizando a matriz encontra-se os autovalores que são as energias do sistema e os autovetores que são as funções de onda do sistema, onde esta solução é encontrada para o caso estacionário, resolvendo-se a equação de Euler-Lagrange,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{y}_n} \right) - \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial y_n} = 0. \quad (2.9)$$

Para resolver esta equação deve-se calcular primeiro o valor esperado do Lagrangeano $\langle \psi | L | \psi \rangle$, em que a função de onda ψ é descrita em segunda quantização por $|\psi\rangle = |a_1^\dagger a_2^\dagger a_3^\dagger \dots a_n^\dagger\rangle$ e L é dado por:

$$L = \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2 - \frac{1}{2} \sum_n k y_n^2 + \sum_n (t_0 - \alpha y_n) \left(C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s} \right). \quad (2.10)$$

O valor esperado da lagrangena $\langle L \rangle$ é dado por:

$$\langle L \rangle = \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2 - \frac{1}{2} \sum_n k y_n^2 + \sum_n (t_0 - \alpha y_n) (B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*). \quad (2.11)$$

Resolvendo a equação 2.9, em que o seu primeiro termo derivada em função do tempo é zero para o caso estacionário, obtém-se a equação 2.12, onde o seu segundo termo existe uma constante N inserida para obedecer a condição de contorno periódica do sistema

$$y_n = -\frac{\alpha}{K} (B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*) + \frac{\alpha}{NK} \sum_n (B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*). \quad (2.12)$$

Acoplado ao problema da rede temos o problema eletrônico, definido por $B_{n,n+1}$ representado pela equação 2.13:

$$B_{n,n+1} \equiv \sum_{k,s} \psi_{k,n,s}^*(t) \psi_{k,n+1,s}(t). \quad (2.13)$$

A soma sobre os estados ocupados está representada na equação 2.13 pelo apóstrofo acima do somatório. É observado que uma mudança nos estados ocupados na equação 2.13, considerando assim o problema como um processo de fotoexcitação ou fotoionização. Isso quer dizer que o elétron do orbital ocupado será excitado para um orbital de valência desocupado fazendo com que o sistema fique em um estado excitado [18]. Neste caso, quando se tem um orbital molecular mais alto ocupado na banda de valência denomina-se HOMO, do inglês "*highest occupied molecular orbital*" e LUMO o orbital molecular mais baixo desocupado, do inglês "*lowest unoccupied molecular orbital*". Em uma fotoexcitação HOMO-LUMO o elétron do orbital molecular de maior energia da banda de valência, indexado por k , não contribui no somatório da equação 2.13, no entanto, o orbital molecular com menor quantidade de energia da banda de condução, $k + 1$, passa a ser considerado [14].

A teoria do campo auto-consistente (SCF- *Self Consistent Field*) para sistemas atômicos e moleculares devido à formulação de Slater, é baseada em considerar não só as interações instantâneas entre os pares de elétrons do sistema, neste caso, supõe-se que o potencial atuando é devido aos núcleos e a distribuição de carga média dos demais elétrons [14]. O método SCF é representado pelo algoritmo, figura 2.2, para o cálculo dos valores iniciais de maneira que se tenha um método auto-consistente [17].

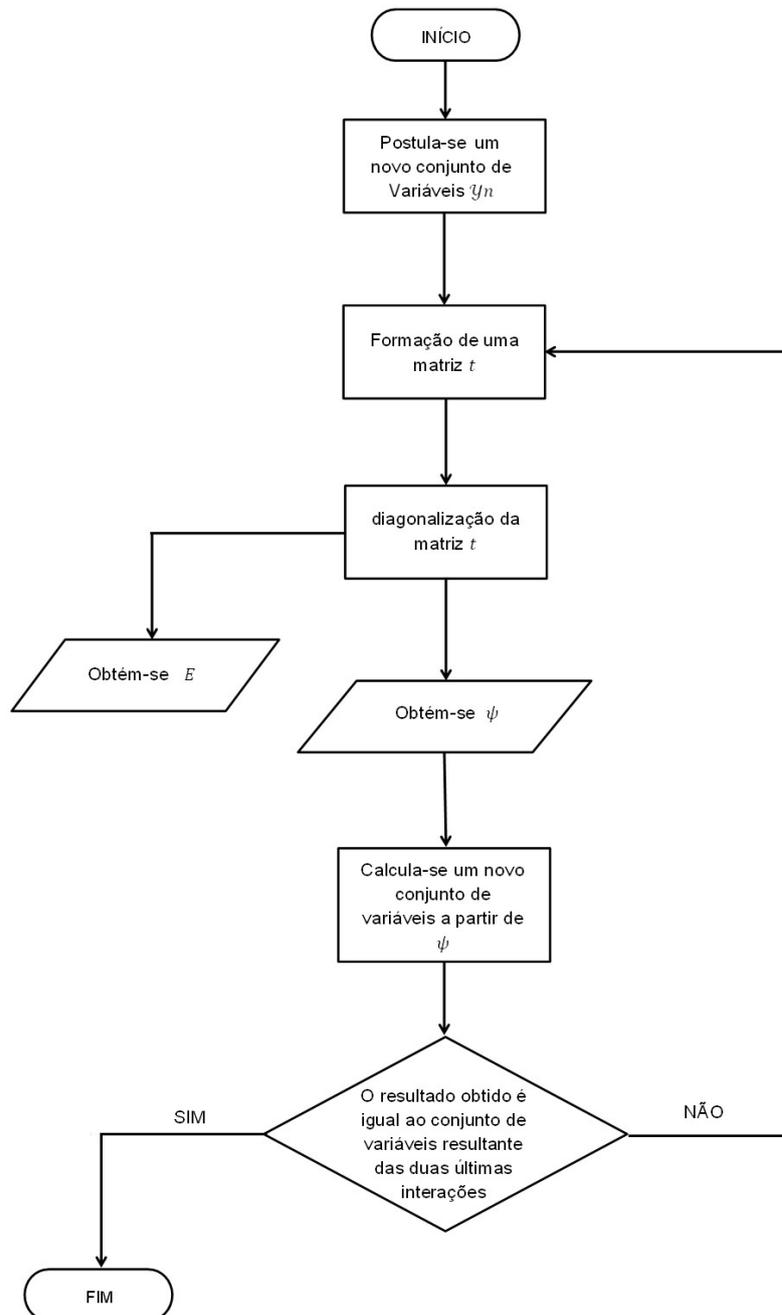


Figura 2.2: Algoritmo do método SCF.

2.1.2 Evolução Temporal

Para o sistema em estudo evoluir temporalmente temos que partir da condição em que o estado inicial será considerado estacionário e auto-consistente como um todo. Esta condição será relacionada aos graus de liberdade dos elétrons e fônons [2]. Para se obter a evolução temporal do sistema é necessário resolver a equação de Schrödinger dependente do tempo.

A equação 2.7 é o problema de auto-valores e auto-vetores, onde sua solução irá fornecer os coeficientes de expansão da equação 2.5. O caso estacionário nos proporcionou o conjunto dos valores de y_n e ψ_n . Passando a considerar o sistema como em seu estado inicial estático $\dot{u} = 0$, será utilizado o teorema de Ehrenfest, sabendo-se que os valores esperados das variáveis conjugadas obedecem ao princípio das equações clássicas do movimento [14]. Desta forma, o processo realizado foi de conhecer um estado inicial y_n em um determinado tempo τ , se utilizou a equação de Schrödinger dependente do tempo para evoluir as funções de onda em sua parte eletrônica e com isso obteve-se as funções de onda no tempo determinado $|\phi_k(\tau)\rangle$, que será essencial para a obtenção de $|\psi_k(t)\rangle$. Para calcular a evolução temporal teremos que levar em conta um conjunto inteiro de soluções de um estado eletrônico k em um instante de tempo qualquer que é representado por $|\psi_k(t)\rangle$. O estudo do movimento das posições dos sítios de localização será feita a partir da equação de Euler-Lagrange. Neste caso, por se tratar de uma condição estacionária no sistema. A localização dos elétrons na cadeia depende fortemente das posições dos sítios que gera o acoplamento entre as equações do sistema. Aplicando a equação de Schrödinger dependente do tempo temos:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi_k(t)\rangle}{\partial t} = H |\psi_k(t)\rangle. \quad (2.14)$$

Na qual a evolução temporal é dada pela equação 2.15:

$$|\psi_k(t + dt)\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H(t) dt\right) |\psi_k(t)\rangle, \quad (2.15)$$

onde esta equação expandida na base dos autoestados do hamiltoniano eletrônico resulta na equação 2.16:

$$|\psi_k(t + dt)\rangle = \sum_l \langle \phi_k(\tau) | \psi_k(t) \rangle^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_l dt} |\phi_l(t)\rangle. \quad (2.16)$$

Sabendo-se que o conjunto de estados $|\psi_k\rangle$ em um tempo estabelecido t , pode-se obter os estados nos tempos seguintes dado por $|\psi_k(t + dt)\rangle$. Para se obter os estados seguintes é

preciso determinar as auto-energias E_l e auto-estados $|\phi_k\rangle$ do hamiltoniano em toda iteração eletrônica. As posições dos sítios não evoluem no tempo pelas equações de movimento, resolvendo assim o problema da dinâmica.

A parte do problema que trata da dinâmica da rede é descrita resolvendo a equação 2.17, que são as equações de Euler-Lagrange:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{y}_n} \right) - \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial y_n} = 0. \quad (2.17)$$

O valor esperado para a Lagrangeana pode se obtido da equação 2.3:

$$\langle L \rangle = \langle T \rangle - \langle V \rangle. \quad (2.18)$$

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \sum_l \frac{M \dot{u}_n^2}{2M} \langle \psi | \psi \rangle - \sum_{ij} \frac{K}{2} (y_n)^2 \langle \psi | \psi \rangle \\ &+ \sum_{ij} [t_0 - \alpha (y_n)] \langle \psi | \left(C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s} \right) | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (2.19)$$

Substituindo na equação 2.17, obtemos: $M \ddot{y}_n = F_n(t)$, onde

$$F_n(t) = -K [2u_n(t) - u_{n+1}(t) - u_{n-1}(t)] + \alpha [(B_{n,n+1}^* + B_{n-1,n}^*) + (B_{n+1,n} + B_{n,n-1})]. \quad (2.20)$$

As equações utilizadas para a evolução temporal do sistema foram:

$$u_n(t + dt) = u_n(t) + \dot{u}_n dt. \quad (2.21)$$

$$\dot{u}_n(t + dt) = \dot{u}_n(t) + \frac{F_n}{M} dt. \quad (2.22)$$

2.2 Modelo SSH Modificado

O modelo SSH foi criado de início para a molécula de poliacetileno em sua simetria trans, sem a existência de campo elétrico externo, impurezas e no zero absoluto. Levando em conta as condições em que a molécula de poliacetileno está submetida, é essencial que haja alterações no seu modelo original. A pesquisa realizada teve como alvo a aplicação do campo elétrico externo, temperatura e a interação entre as quasipartículas para a delocalização da carga nas cadeias da molécula de poliacetileno. Nesta seção, será abordada as modificações do modelo SSH para realização deste trabalho.

2.2.1 Campo Elétrico Externo

Inclui-se o campo elétrico externo por meio da substituição de Peierls. Esta é feita para uma melhor análise da dinâmica das partículas no sistema, no fator de fase da integral de transferência. O que ocorre é a inclusão de um potencial vetor representado por A , onde é introduzido na integral de transferência apresentado na equação 2.1

$$t_{n,n+1} = \exp(-i\gamma A) [t_0 - \alpha(y_n)]. \quad (2.23)$$

Aqui temos $\gamma \equiv ea(c)$, em que e é a carga de um elétron, a é a constante de rede e c a velocidade da luz. Obtendo o campo elétrico pela equação 2.24.

$$\mathbf{E} = -\frac{1}{c} \dot{\mathbf{A}}. \quad (2.24)$$

Para a introdução do campo elétrico externo no sistema em estudo, utiliza-se o potencial vetor, que melhor se adequa as condições de contorno periódicas. Desta forma, para evitar introduzir um campo elétrico externo de forma rápida com eventuais erros numéricos nas simulações e evitando a extinção das quasipartículas, foi escolhida uma aplicação temporal adiabática no sistema:

$$A(t) = \begin{cases} 0, & \text{se } t < 0, \\ \frac{-cE[t_s - (\frac{t_s}{\pi}) \text{sen}(\frac{\pi t}{t_s})]}{2}, & \text{se } 0 \leq t \leq t_{off}, \\ -c(t - \frac{t_s}{2}), & \text{se } t_s \leq t < t_{off}, \\ (-cE[t + t_{off} - t_s + (\frac{t_s}{\pi}) \text{sen}(\frac{t_s}{\pi}(t - t_{off} + \pi))]), & \text{se } t_w \leq t < t_{off} + t_s, \\ -cEt_{off}, & \text{se } t \geq +t_s. \end{cases} \quad (2.25)$$

Aqui $t_w = 10\text{fs}$ representa a largura do degrau de aplicação, t_s é o instante em que liga-se o campo elétrico externo e t_{off} é o instante que desliga-se o campo elétrico.

Nota-se que, além do potencial vetor variar no tempo, não existe variação na posição. Com isso o campo magnético do sistema será zero, como pode ser averiguado pela lei de Gauss magnética: $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \implies \mathbf{B} = \nabla \times (gt + b) = 0$. O campo elétrico será constante, segundo a equação de Faraday: $\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla \phi \implies \mathbf{E} = -\nabla \phi - g$.

2.2.2 Inclusão dos Efeitos de Temperatura

O modelo SSH é o que melhor descreve sistemas compostos por polímeros condutores, no entanto, este modelo deve ser modificado para a inclusão dos efeitos de temperatura, campo elétrico externo e interação entre cadeias para uma melhor descrição do sistema. Desta forma, será inserido um termo de temperatura na rede, onde se caracteriza a parte clássica do sistema. Os efeitos de temperatura na parte eletrônica são observados de maneira não direta a partir dos termos de acoplamento dados na equação 2.13. Para se manter o sistema estável incluímos uma força dissipativa.

A temperatura é entendida pelo grau de desordem dos sítios que compõem a rede cristalina [14]. Com a agitação térmica sendo aleatória, utilizamos a equação de Langevin com um termo também aleatório independente do tempo. Este termo aleatório é representado por ζ .

No sistema, $\zeta(t)$ é o ruído branco definido pela combinação simultânea de frequências, ou seja, é a intensidade espectral de um sinal, onde este ruído é descrito por uma transformada de Fourier da função de auto-correlação. No sistema em estudo o ruído branco tem como função um delta de Dirac, representado por 2.26 e 2.27. Com a transformada de Fourier de um delta, uma constante, concluímos então que todas as frequências estão na mesma intensidade, caracterizando assim a luz branca. Desta forma, tem-se como propriedades:

$$\langle \zeta(t) \rangle \equiv 0, \quad (2.26)$$

$$\langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = \beta \delta(t - t'), \quad (2.27)$$

em que $\beta = 2m\Gamma K_B T$ se relaciona com o teorema de flutuação e dissipação e Γ é a constante de amortecimento num modelo de viscosidade do tipo Stokes, definida por 2.27, conhecido como Teorema da Flutuação Dissipação -TDF [14].

Por fim, temos a equação 2.20, modificada para a inclusão do termo estocástico. Neste caso, a força redefinida por $\tilde{F}_n(t)$, é definida por:

$$M\ddot{u} = -\Gamma\dot{u} + \zeta(t) + F_n(t) \equiv \tilde{F}_n(t). \quad (2.28)$$

Calibrando as quantidades do termo randômico dependente do tempo e da constante de amortecimento, obtemos uma medida efetiva para a temperatura em Kelvins. Neste sentido, o procedimento a seguir é análogo ao modelo SSH original. O parâmetro de ordem do

comprimento de ligação partindo de uma combinação adequada dos deslocamentos médios dos sítios em relação á posição da cadeia não dimerizada é dado por:

$$\bar{y}_n = \frac{y_{n+1} - 2y_n + y_{n-1}}{4} (-1)^n. \quad (2.29)$$

Sendo análoga a densidade de carga temos

$$\bar{\rho}_n = 1 - \frac{\rho_{n+1} + 2\rho_n + \rho_{n-1}}{4}. \quad (2.30)$$

2.2.3 Impurezas

Inserir impurezas químicas em materiais orgânicos beneficia o sistema a produzir características desejáveis e importantes para o novo material. Este procedimento tem como objetivo atribuir ao material propriedades de semicondução. Em geral, utilizam-se semicondutores com certa quantidade de impurezas, de tipo e concentração controlados propositalmente [18]. O controle das propriedades nos semicondutores orgânicos através da dopagem, possibilita utilizar estes materiais para fabricação de uma grande quantidade de dispositivos eletrônicos [18]. Desta forma, o estudo da condução de polímeros condutores destaca-se pela possibilidade do controle da condução e a calibração da quantidade de dopantes introduzidos no material [14]. O fato de variar a sua condutividade ajuda em uma maior flexibilidade de uso que não é convencional aos materiais eletrônicos inorgânicos [3].

A dopagem feita em condutores orgânicos é dada pela chamada dopagem intersticial. Este processo consiste em inserir impurezas entre as cadeias poliméricas fora da rede do sistema [14]. Nos condutores orgânicos, esta dopagem auxilia na variação e reversão da condutividade [14]. A função da impureza no material orgânico é gerar um potencial que atinja as cadeias vizinhas. Com isso, ocorre uma quebra de simetria e como consequência as moléculas adjacentes da cadeia podem ser distorcidas, gerando assim, um maior acúmulo de carga na região que está sendo afetada [14].

A dopagem consiste, então, em uma distorção na rede. A impureza irá atuar sempre com seu potencial V que a define. No sistema, o potencial será inserido pelo Hamiltoniano dado na forma da equação 2.31:

$$H_{imp.} = \sum_s V \left(C_{m,s}^\dagger C_{m,s} + C_{m+1,s}^\dagger C_{m+1,s} \right). \quad (2.31)$$

Onde a perturbação da impureza é entre os sítios m e $m + 1$ da cadeia. Neste caso, o sistema na presença de impureza é descrito por:

$$H = H_{SSH} + H_{imp}, \quad (2.32)$$

em que H_{SSH} é o hamiltoniano SSH com as demais modificações descritas. A inclusão da dinâmica descrita anteriormente para a forma modificada do hamiltoniano é suficiente.

2.2.4 Interação Intercadeia

O transporte de carga entre cadeias poliméricas é feita a partir das variações no sistema que podem mudar dependendo da estrutura do material. A morfologia do sistema passa a ser a principal causa que determina a sua condutividade. Neste sentido, houve um aumento considerável no interesse dos efeitos entre cadeias em materiais orgânicos.

No modelo SSH, usado utiliza-se um formalismo equivalente ao modelo já apresentado, onde em sua representação está o hamiltoniano de interação. Neste caso, uma cadeia nota os efeitos da existência das demais cadeias. O sistema é representado pelo hamiltoniano representado por:

$$H = H_j^{SSH} + H_j^{Int}, \quad (2.33)$$

em que H_j^{SSH} é o Hamiltoniano completo, com as considerações de impureza, temperatura e campo elétrico externo, em que j indexa as cadeias e H_j^{Int} representa a interação da cadeia j com as cadeias vizinhas. Este último hamiltoniano é representado por:

$$H_j^{Int} = - \sum_s \sum_{n=p}^q t_{\perp} \left(C_{j,n,s}^{\dagger} C_{j+1,n,s} + C_{j+1,n,s}^{\dagger} C_{j,n,s} \right). \quad (2.34)$$

Nesta equação a integral de transferência entre sítios é dada por t_{\perp} . Este modelo também permite aumentar a extensão do acoplamento entre as cadeias independente de serem vizinhas ou não [14]. Concluindo assim que, os sítios p e q que não são por regra vizinhos, podem interagir entre si.

Outro tipo de interação existente entre os sítios de mesmo índice, é representado por um termo de acoplamento entre sítios de índices vizinhos de cadeias distintas, ou seja, este acoplamento inter-cadeias refere-se à interação do sítio n de uma das cadeias com o sítios $n - 1$ e $n + 1$ da cadeia vizinha [11]. Esta interação é dada pelo termo $t_d(\text{diagonal})$, que é a integral de transferência referente à situação descrita [11].

$$H_{jd}^{int} = - \sum_s \sum_{n=p}^q t_d (C_{j,n,s}^\dagger C_{j+1,n,s} + C_{j+1,n,s}^\dagger C_{j,n,s}). \quad (2.35)$$

Para considerar a influência de uma impureza na cadeia, é necessário a soma de outro termo ao Hamiltoniano para cada impureza a ser implementada na simulação:

$$H_j^{Imp} = \sum_s V (C_{j,m,s}^\dagger C_{j,m,s} + C_{j,m+1,s}^\dagger C_{j,m+1,s}). \quad (2.36)$$

Esta expressão representa a perturbação da impureza de intensidade V entre os sítios m e $m + 1$ da cadeia j .

Com tais modificações, é necessário apenas aplicar o método já utilizado anteriormente ao novo Hamiltoniano:

$$H_{jd}^{ind} = - \sum_j H_j^{SSH} + H_{j\perp}^{Int} + H_j^{Imp}, \quad (2.37)$$

ou

$$H_{jd}^{ind} = - \sum_j H_j^{SSH} + H_{j\perp}^{Int} + H_{jd}^{Int} + H_j^{Imp}. \quad (2.38)$$

Capítulo 3

Resultados e Discussões

Neste capítulo, será descrita a dinâmica das quasipartículas entre cadeias poliméricas acopladas. O objetivo deste trabalho é compreender a mobilidade dos portadores de carga percorrendo cadeias sob efeito de temperatura, campo elétrico externo e interação entre quasipartículas. Primeiramente foi apresentado os efeitos do processo de termalização, em seguida a interação entre as quasipartículas. Foi aplicado diferentes regimes de temperatura e campo elétrico externo no sistema, assim como, análise do regime máximo de temperatura e campos elétricos críticos que o sistema pode atingir. Com isso, se exhibe um conjunto de simulações com a finalidade de apresentar os efeitos da temperatura em uma quasipartícula e interação entre mais de uma quasipartícula para a descrição da dinâmica dos portadores de carga.

3.1 Efeitos Térmicos em Quasipartículas

Este estudo tem como característica discutir os efeitos de temperatura e interação no processo de transporte de carga através das quasipartículas pólarons e bipolarons em cadeias poliméricas. Muitos são os fatores que auxiliam na condução de portadores de carga em semicondutores orgânicos. Nesta pesquisa, consideramos os efeitos térmicos como medida de melhoramento na mobilidade de carga e deslocalização das quasipartículas. Usualmente, existe um maior interesse no portador de carga do tipo polaron, pois esta quasipartícula possui spin e carga, respondendo a efeitos de campos elétricos e magnéticos.

Os sistemas utilizados neste trabalho eram compostos por duas cadeias de cis-poliacetileno de 80 sítios cada cadeia. No sistema, os sítios 60 a 80 da cadeia de origem interagem com

os sítios de 1 a 20 da cadeia de destino. Foram utilizadas as quasipartículas pólarons e bipólarons em diferentes quantidades. O objetivo foi mover os portadores de carga de uma cadeia para outra sob a ação de campos elétricos externos, diferentes regimes de temperaturas e mais de uma quasipartícula na cadeia. A densidade de carga no sistema é definida pela quantidade de pólarons e bipólarons presentes na cadeia. O número de quasipartículas na cadeia é determinado pelo número de elétrons que interagem com a rede, desta forma, geram-se as quasipartículas. Por sua vez, o número de elétrons que interagem com a rede é definido devido às condições iniciais de maneira estável sendo devidamente escolhidas.

Adotamos o procedimento de aplicar na cadeia campo elétrico externo para fornecer energia cinética juntamente com flutuações térmicas impostas pelos regimes de temperaturas. Eventualmente, o alcance de suas aplicações obedeceu a critérios traçados em outras literaturas. As simulações foram realizadas com temperaturas variando entre regimes de 0K a 450K. Para melhor visualizar os resultados e efeito da temperatura e interação na mobilidade assim como a delocalização da carga e o desaprisionamento da área de interação entre as cadeias por meio de quasipartículas, as simulações foram apresentadas com temperaturas de 0K, 50K, 60K, 90K, 100K, 150K e 450K.

Os resultados são representados graficamente por simulações, onde as quasipartículas deslocam-se de uma cadeia para outra, submetidas a diferentes regimes de temperaturas. A importância de considerar essas quasipartículas para análise da temperatura é verificar se o modelo utilizado é adequado para discutir fenômenos de transporte nesse tipo de sistema. A condutividade é uma quantidade macroscópica que depende da mobilidade dos portadores de carga, dos processos intercadeia, como também, do transporte de portadores de carga entre cadeias afetando assim a mobilidade global do sistema.

Em um primeiro conjunto de simulações, trabalhamos com duas cadeias acopladas de 80 sítios cada, a fim de se investigar o comportamento do pólaron no transporte intercadeia com o auxílio da temperatura. Os gráficos representam o parâmetro de ordem da densidade de carga das quasipartículas geradas na cadeia de origem acelerada para a cadeia de destino. A abscissa representa o tempo percorrido pela carga delocalizada na cadeia. A ordenada representa os sítios da molécula de cis-poliacetileno. A legenda de cores apresentada na simulação mostra a densidade de carga da quasipartícula ao percorrer a cadeia. A cor azul representa a região com ausência de carga. Em tons mais quentes, há presença de carga elétrica devido ao movimento da quasipartícula. Constata-se a partir de análises na simulação que a perturbação estende-se por aproximadamente 20 sítios com densidade de

carga de até $0,05e$. A densidade de carga é utilizada com os mesmos valores para todas as simulações.

Para o primeiro conjunto de simulações foi analisado a quasipartícula pólaron positivo na qual foi utilizado diferentes regimes de temperatura e campo elétrico externo. Na figura 3.1, temos o gráfico da evolução temporal da densidade de carga para um pólaron positivo inicialmente livre presente na cadeia de origem. Um campo elétrico é, então, aplicado às cadeias e o movimento do pólaron é estudado de forma que se mova a partir da primeira para a segunda cadeia. Na primeira simulação, é aplicado ao sistema um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ para que a quasipartícula pólaron se desloque livremente na cadeia com a ausência de temperatura. O resultado da simulação apresenta o pólaron acelerando da cadeia 1 para a cadeia de destino. Logo após 40fs a quasipartícula passa para cadeia 2. A partir de 280fs o pólaron passa totalmente para a cadeia 2 atingindo o 20° sítio da cadeia. Em 240fs, o pólaron se prende entre a área de interação das cadeias 1 e 2, onde colide entre as cadeias. A partir de 280fs, o pólaron permanece oscilando da cadeia 1 para cadeia 2, onde continua preso entre as área de interação até o fim da simulação.

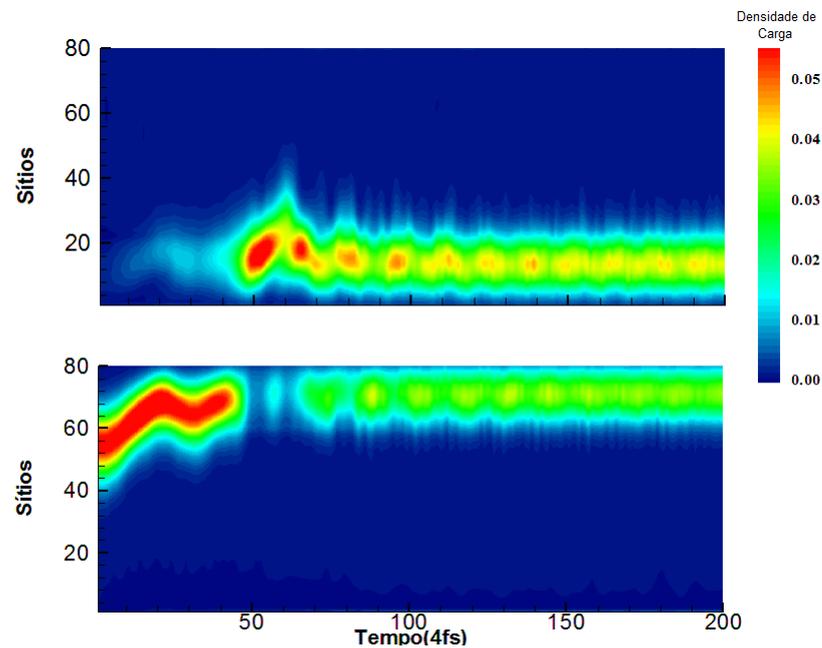


Figura 3.1: *Evolução temporal da densidade de carga do pólaron positivo aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. Nesta simulação, observa-se que o pólaron não consegue romper a barreira de interação entre cadeias permanecendo preso até o fim da simulação.*

O gráfico da figura 3.2 apresenta o parâmetro de ordem do pólaron positivo aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. O gráfico representa no eixo das abscissas o tempo em que a quasipartícula move-se na cadeia, na qual a sua unidade é dada em fs(femtosegundo) e o eixo das ordenadas representa os sítios. As linhas na vertical com um tom verde mais claro representam os fônons nas cadeias que interagem com a rede gerando a quasipartícula, é importante notar que existe uma flutuação na rede. A criação dos portadores de carga em condutores orgânicos está ligada à grande interação elétron-rede, o que leva a criação das quasipartículas na cadeia. Nos tons de amarelo mais escuro e vermelho representa a quasipartícula pólaron. Observa-se com mais precisão através dos parâmetros de ordem que a quasipartícula oscila entre as áreas de interação das cadeias. Este parâmetro de ordem foi utilizado para todas as simulações.

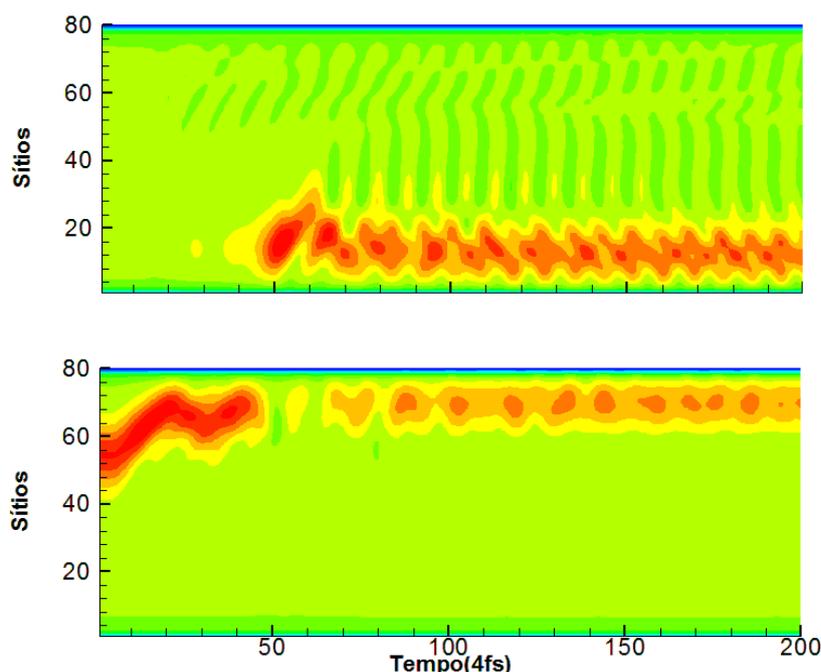


Figura 3.2: *Evolução temporal dos parâmetro de ordem do pólaron positivo aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. Na simulação, observa-se a interação dos fônons com a rede, o que se destaca também é uma flutuação na rede.*

Serão apresentados resultados análogos, porém, considerando agora a energia do sistema. O gráfico da evolução temporal da energia é representado pela figura 3.3, onde os espectros

caracterizam a banda de valência abaixo na simulação, que, se tem um espectro mais afastado representando o pólaron positivo, e acima a banda de condução idêntica a banda de valência que descreve da mesma forma a quasipartícula pólaron. Na simulação, observa-se o espectro entre os extremos inicial e final da simulação. Têm-se o aparecimento de pequenas oscilações a partir de 160fs. As amplitudes são mais relevantes entre os intervalos de tempo após 170fs, entre os instantes de tempo de 180fs e 240fs ocorre a transferência do pólaron para a cadeia de destino devido ao campo elétrico externo aplicado ao sistema. Após 240fs o espectro que descreve o pólaron diminui (gap) devido o efeito Joule, onde a carga ao percorrer a cadeia gera calor, com isso a cadeia esquenta mesmo não havendo temperatura no sistema ($T=0K$). O pólaron fica preso a área de interação entre as cadeias 1 e 2. A partir 600fs os espectros apresentam-se constantes, onde a cadeia retorna as suas características iniciais finalizando a simulação. O gráfico mostra que os níveis de energia da quasipartícula caracteriza com evidência um pólaron.

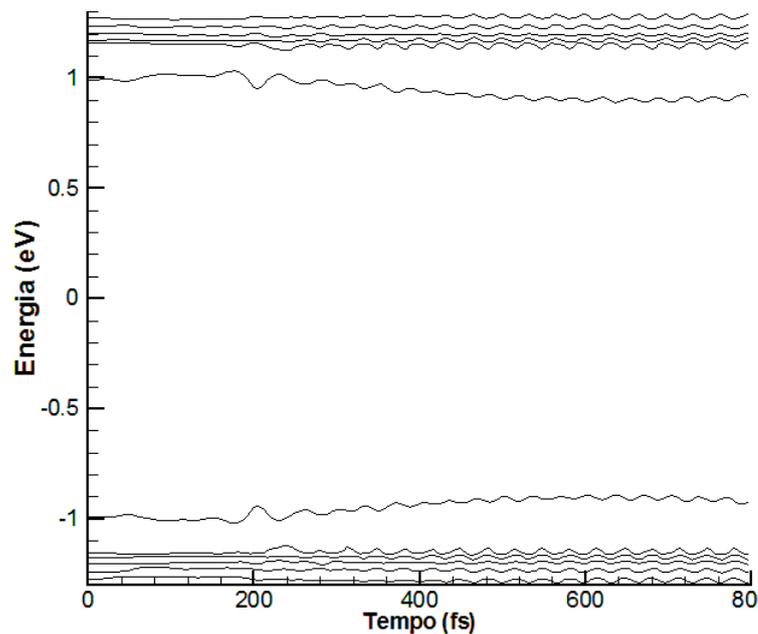


Figura 3.3: *Níveis de energia para o pólaron positivo com campo elétrico externo de $-0,013mV/\text{Å}$ e $T=0K$. Os espectros dos níveis de energia descrevem a existência de um pólaron.*

Na segunda simulação, análoga a anterior, figura 3.4, foi utilizada no sistema o mesmo

campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e inserido temperatura de 50K . No gráfico, nota-se que o pólaron positivo foi novamente acelerado e passou para a segunda cadeia após 160fs . Em seguida, a quasipartícula desprende-se da área de transição das cadeias entre 200fs e 280fs , logo após o pólaron ganhar mobilidade e sair do 10° sítio para o 20° sítio da cadeia 2. O pólaron não se desprende totalmente da área de interação, perdendo a sua mobilidade e voltando a ficar preso na área entre as cadeias. Observou-se que o regime de temperatura de 50K apresentou uma pequena diferença na delocalização da quasipartícula. O gráfico 3.4 sugere que a temperatura tornou a massa efetiva da quasipartícula menor, por este motivo, a densidade de carga da quasipartícula apresentou-se mais delocalizada na cadeia 2. No entanto, é pouco notado na simulação o efeito da temperatura, com isso, a perturbação fornecida por efeitos térmicos auxiliou pouco na delocalização da carga. O pólaron permaneceu oscilando entre as cadeias 1 e 2 do sistema. A simulação é finalizada com a quasipartícula ainda presa na área de interação entre cadeias, devido à barreira de interação existente no acoplamento.

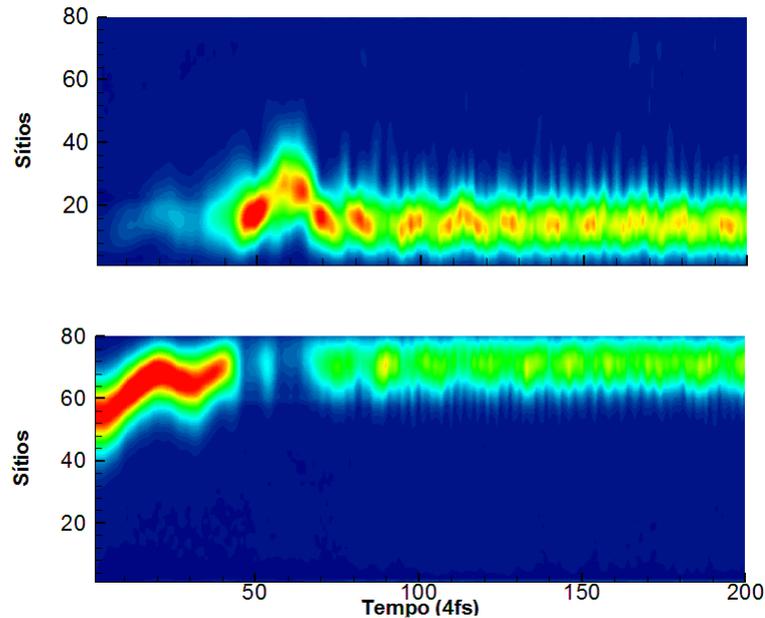


Figura 3.4: Pólaron positivo aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=50\text{K}$. Nesta simulação, a quasipartícula é acelerada, porém não o suficiente para o pólaron se desprender totalmente da barreira de interação.

Para os níveis de energia da simulação, na figura 3.5, tem-se a quasipartícula pólaron positivo, onde a temperatura foi aumentada para $T=60\text{K}$. O espectro entre os extremos da

simulação é analisado. Têm-se o aparecimento de pequenas oscilações a partir de 160fs. As amplitudes caracterizam a passagem do pólaron após 160 fs devido ao campo elétrico externo aplicado. Na cadeia de destino, aproximadamente em 220fs, o espectro descreve o pólaron passando totalmente para a cadeia 2. Em seguida, o espectro mostra a existência de dois níveis de energia após a passagem do pólaron em 200fs. Isto ocorre quando a quasipartícula colide com o final da cadeia de destino deformando assim, as ligações da cadeia 2, isso ocorre devido esta cadeia possuir suas pontas presas. Esta colisão faz com que o sistema passe a ter dois níveis degenerados de energia. A partir de 400fs o espectro apresenta maiores oscilações, observa-se também que o espectro do pólaron diminui, ou seja, está esquentando, ocasionando diversas colisões na cadeia 2 até o tempo de 680fs. Em seguida, após 680fs o sistema retorna ao seu padrão inicial, apresentando o seu espectro constante, caracterizando que o sistema chegou a temperatura de 60K.

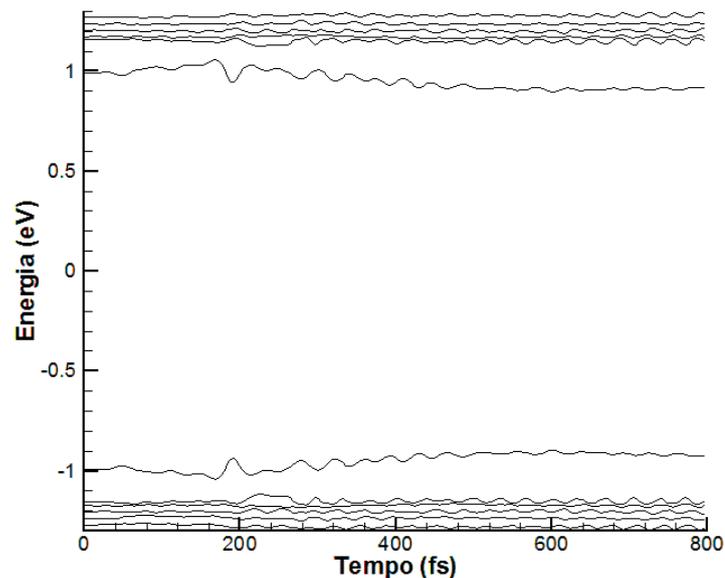


Figura 3.5: *Níveis de energia para o pólaron com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e $T=60\text{K}$. Nesta simulação, observa-se o surgimento de dois níveis de energia devido a colisão da quasipartícula com o fim da cadeia.*

Na figura 3.6, o pólaron positivo é submetido nesta simulação a temperatura de 60K, quando acelerada a quasipartícula passa da cadeia de origem para a cadeia 2, aproxima-

mente em 180fs, o pólaron consegue se desprender da área de interação entre as cadeias. Na cadeia 2 o pólaron se deslocou do 10° sítio para o 80° sítio. Após a passagem da quasipartícula para a cadeia de destino ocorrem pequenas colisões, quando comparada a simulação anterior, figura 3.4, tais colisões diminuem por conta da temperatura aplicada ser maior que o regime utilizado na simulação anterior com temperatura de 50K. Neste caso, a simulação propõe que a temperatura diminuiu a massa efetiva da quasipartícula, tornando o pólaron mais leve e amenizando as colisões com o final da cadeia de destino. O resultado mostra que o aumento da temperatura fez o pólaron ganhar maior mobilidade na carga. O fato do pólaron não permanecer preso na área de interação entre cadeias é resultante das excitações térmicas. Estas forneceram energia cinética suficiente para que o pólaron supere a barreira de interação entre as cadeias e seja acelerado para a cadeia de destino, na qual a carga se delocaliza na cadeia 2. Este resultado sugere que os efeitos da temperatura auxiliam na delocalização e mobilidade da carga através da quasipartícula na cadeia. O ganho da mobilidade por meio de efeitos térmicos é notado também em outros trabalhos experimentalmente [15, 16]. A variação da energia é resultante da excitação térmica na cadeia.

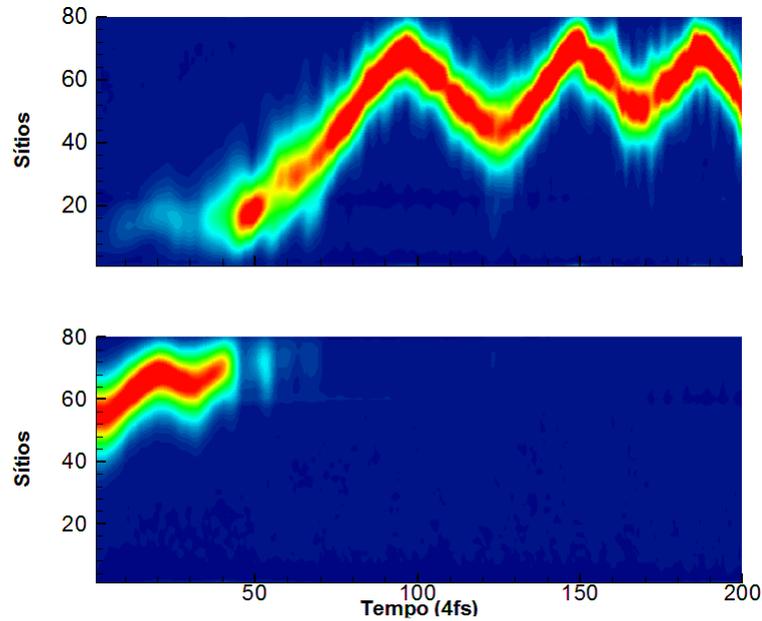


Figura 3.6: *Pólaron positivo aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013mV/\text{Åe}$ $T = 90K$. A simulação mostra a quasipartícula passando para a cadeia de destino e se despreendendo da barreira de interação.*

Para os níveis de energia da simulação, na figura 3.7, tem-se a quasipartícula pólaron positivo, onde a temperatura foi aumentada para $T=60K$. O espectro entre os extremos da simulação é analisado. Têm-se, o aparecimento de pequenas oscilações a partir de 160fs. As amplitudes caracterizam a passagem do pólaron após 160fs devido ao campo elétrico externo aplicado. Na cadeia de destino, aproximadamente em 220fs, o espectro descreve o pólaron passando totalmente para a cadeia 2. Em seguida, o espectro mostra a existência de dois níveis de energia após a passagem do pólaron em 200fs. Isto ocorre quando a quasipartícula colide com o final da cadeia de destino deformando assim as ligações da cadeia 2, isso ocorre devido esta cadeia possuir suas pontas presas. Esta colisão faz com que o sistema passe a ter dois níveis degenerados de energia. A partir de 400fs o espectro apresenta maiores oscilações, observa-se também que o espectro do pólaron diminui, ou seja, está esquentando, ocasionando diversas colisões na cadeia 2 até o tempo de 680fs. Em seguida, após 680fs o sistema retorna ao seu padrão inicial, apresentando o seu espectro constante, caracterizando que o sistema chegou a temperatura de 60K.

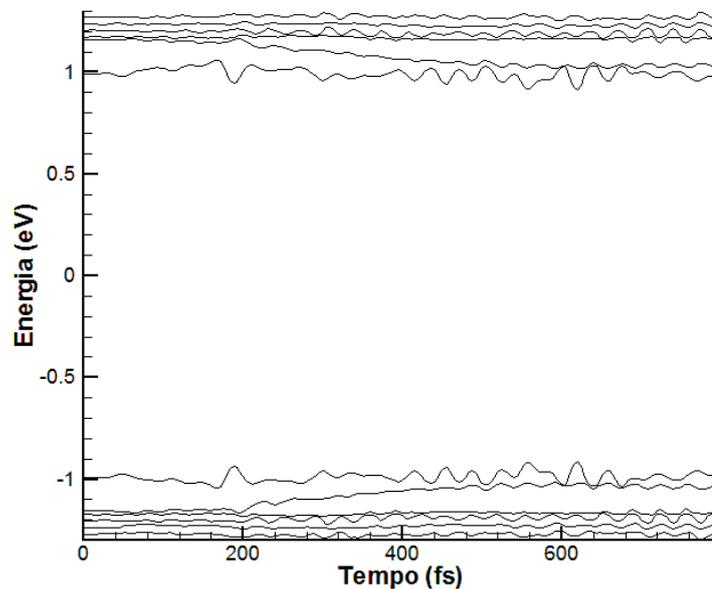


Figura 3.7: *Níveis de energia para o pólaron com campo elétrico externo de $-0,013mV/\text{\AA}$ e $T=60K$. Nesta simulação, observa-se o surgimento de dois níveis de energia devido as colisões no fim da cadeia.*

Na figura 3.8, o pólaron é submetido a temperatura de 60K, quando acelerada a quasi-

partícula passa da cadeia de origem para a cadeia 2, aproximadamente em 180fs, na qual consegue desprender-se da área de interação entre as cadeias. Após a passagem da quasipartícula para a cadeia de destino ocorrem pequenas colisões, quando comparada a simulação anterior, figura 3.6, tais colisões diminuem por conta da temperatura aplicada ser maior que o regime utilizado na simulação anterior com temperatura de 50K. Neste caso, a simulação propõe que a temperatura diminuiu a massa efetiva da quasipartícula, tornando o pólaron mais leve e amenizando as colisões com o final da cadeia de destino. O resultado mostra que o aumento da temperatura fez o pólaron ganhar maior mobilidade na carga. O fato do pólaron não permanecer preso na área de interação entre cadeias é resultante das excitações térmicas. Estas forneceram energia cinética suficiente para que o pólaron supere a barreira de interação entre as cadeias e seja acelerado para a cadeia de destino, onde a carga se delocaliza na cadeia 2. Este resultado sugere que os efeitos da temperatura auxiliam na delocalização e mobilidade da carga através da quasipartícula na cadeia. O ganho da mobilidade por meio de efeitos térmicos é notado também em outros trabalhos experimentalmente [15, 16]. A variação da energia é resultante da excitação térmica na cadeia.

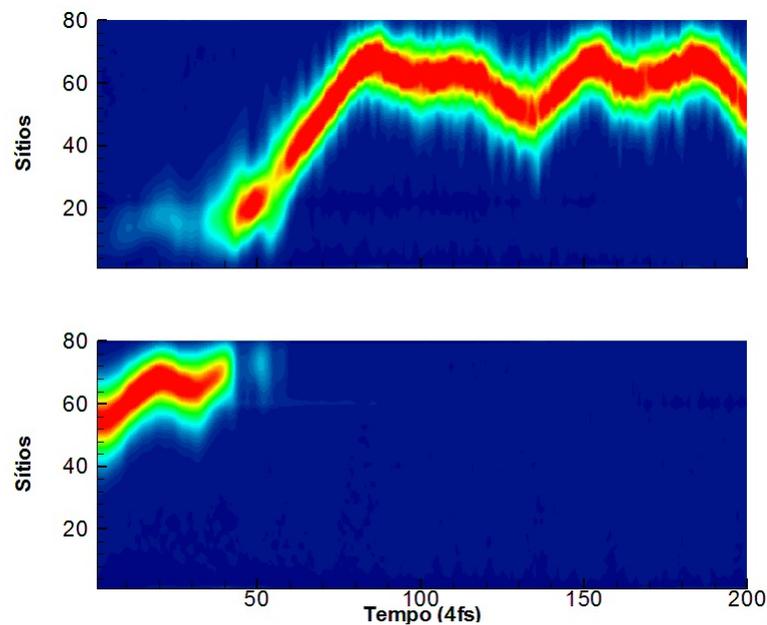


Figura 3.8: *Pólaron positivo aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=90\text{K}$. A simulação mostra a quasipartícula passando para a cadeia de destino, na qual as colisões com o fim da cadeia diminuem com aumento da temperatura.*

A simulação da figura 3.9 descreve os níveis de energia do pólaron positivo se deslocando na cadeia com um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e temperatura $T=90\text{K}$. O espectro da simulação é analisado e observa-se o aparecimento de pequenas oscilações a partir de 160fs. As amplitudes caracterizam a passagem do pólaron após 160fs devido ao campo elétrico aplicado. Na cadeia de destino, após 200fs, o espectro descreve que o pólaron é capaz de passar totalmente para a cadeia 2. Em seguida, o espectro mostra novamente a existência de dois níveis de energia após a passagem do pólaron em 200fs. Neste caso, as oscilações com os dois níveis de energia são menores, isso mostra que a temperatura diminuiu a massa efetiva da quasipartícula. Devido à temperatura aplicada, o pólaron permanece na cadeia de destino que está sobre banho térmico de 90K. A partir de 400fs o espectro apresenta pequenas oscilações, observou-se também que o espectro do pólaron diminui, ou seja, está esquentando até o tempo de 680fs. Em seguida, o sistema retorna ao seu padrão inicial, apresentando seu espectro constante, caracterizando que o sistema chegou à temperatura de 90K.

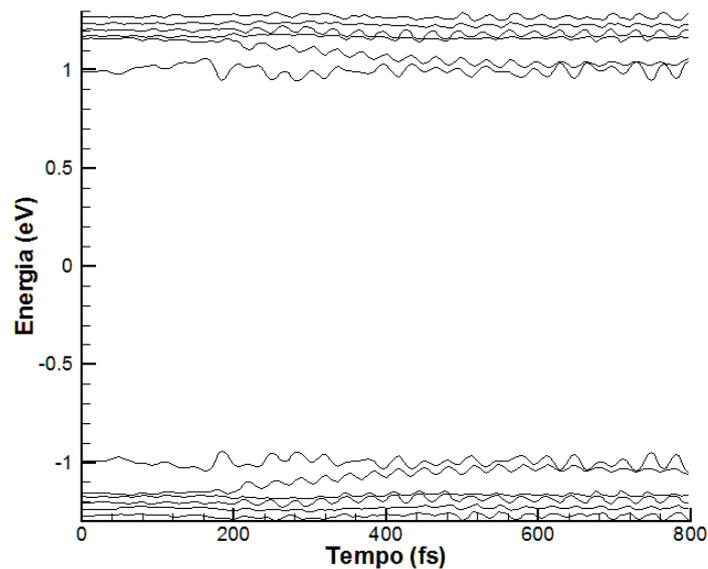


Figura 3.9: *Níveis de energia para o pólaron com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=90\text{K}$. Nesta simulação, observa-se o surgimento de dois níveis de energia devido as colisões no fim da cadeia.*

O segundo conjunto de simulações, figura 3.10, apresenta dois pólarons na cadeia sob ação de um campo elétrico externo de $-0,0195\text{mV}/\text{Å}$ e temperaturas de 0K . Observa-se que o campo elétrico externo utilizado para dois pólarons é maior quando comparado ao campo utilizado para um pólon, por se tratar de duas quasipartículas, onde o campo elétrico de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ não foi suficiente para a passagem de das quasipartículas. Na simulação têm-se dois pólarons que, devido ao campo elétrico externo são acelerados para cadeia de destino. Logo após 120fs o primeiro pólon chega ao fim da primeira cadeia não sendo capaz de passar para a cadeia de destino, a quasipartícula dissocia-se antes mesmo de chegar a cadeia 2. O segundo pólon, localizado inicialmente no sítio 60 da cadeia de origem, é acelerado pelo campo elétrico externo e a interação entre as quasipartículas não é suficiente para o desaprisionamento e mobilidade da carga pela quasipartícula, permanecendo presa no sítio 70 da área de interação da cadeia 1 até o fim da simulação. Conclui-se que a interação para a quasipartícula pólon positivo prejudica na condução de carga na cadeia.

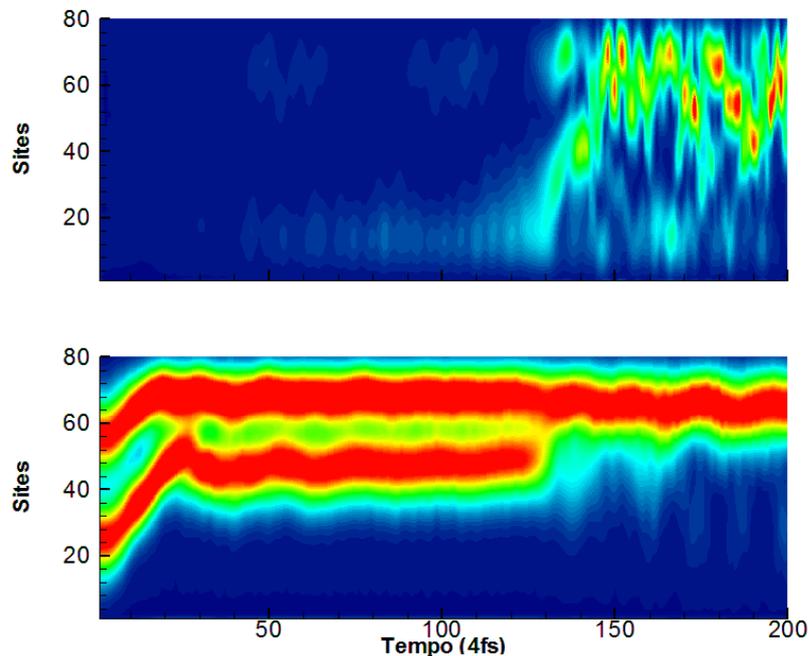


Figura 3.10: 2 Pólarons positivos aplicados a um campo elétrico externo de $-0,0195\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. Nesta simulação, o pólon dissocia-se antes de chegar a cadeia 2 devido a interação entre os pólarons.

A simulação da figura 3.11 descreve os níveis de energia de dois pólarons positivos se deslocando na cadeia com um campo elétrico externo de $-0,0195\text{mV}/\text{\AA}$ e temperatura $T=0\text{K}$. O espectro entre os extremos da simulação é analisado. Têm-se o aparecimento de pequenas oscilações após 80fs, onde os pólarons são acelerados pelo campo elétrico externo. A partir de 200fs as oscilações cessam e o sistema permanece constante. A partir de 440fs o espectro mostra maiores oscilações, em que o pólaron não consegue passar para a cadeia de destino após 520fs. O pólaron antes de chegar à cadeia 2 se dissocia, porém, o outro pólaron não foi capaz de passar para a cadeia 2 por não haver temperatura no sistema. Em seguida, após 600fs o sistema apresenta os níveis de energia dos pólarons emaranhados o que comprova a dissociação do pólaron.

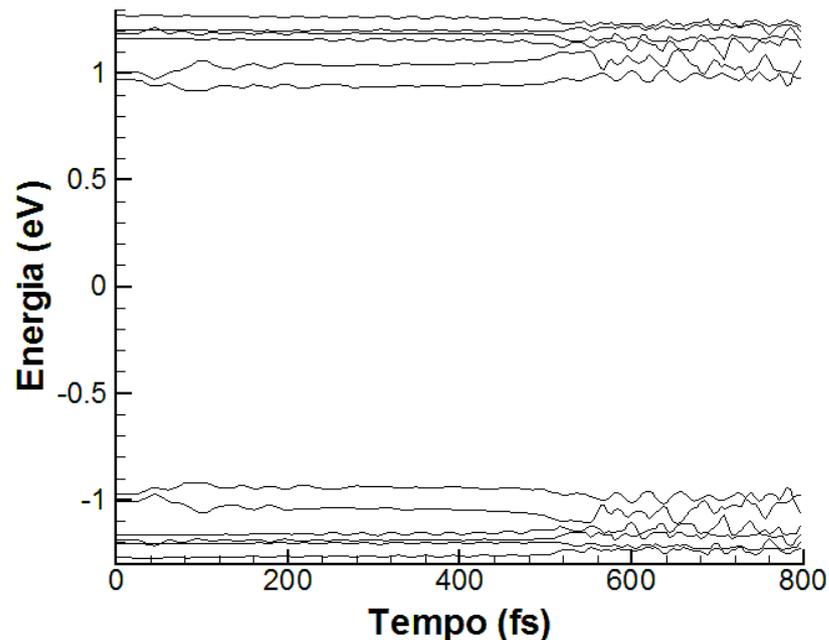


Figura 3.11: *Níveis de energia para 2 pólarons com campo elétrico externo de $-0,0195\text{mV}/\text{\AA}$ e $T=0\text{K}$. Os níveis de energia encontram-se emaranhados o que comprova a dissociação do pólaron, onde não existe condução de carga.*

Na figura 3.12, temos o mesmo sistema da simulação anterior, com campo elétrico

externo de $-0,0195\text{mV}/\text{\AA}$ e, nesta simulação o regime de temperatura usado foi o de $4,7\text{K}$. A simulação obtida mostra que os pólarons positivos são acelerados na cadeia de origem, onde o primeiro pólaron é gerado no 20° sítio da cadeia 1 e o segundo pólaron é gerado no 60° sítio da cadeia 1. Após 520fs os pólarons são acelerados pelo campo elétrico externo que gera energia cinética. Após 80fs os pólarons permanecem instáveis, onde o primeiro pólaron se localiza no sítio 50 e o segundo pólaron no sítio 70 da cadeia de origem. Em seguida, aproximadamente em 480fs , o primeiro pólaron chegou ao fim da cadeia 1, onde não passando para cadeia 2 se dissocia. O segundo pólaron após 560fs ganha mobilidade e é acelerado e chega ao fim da cadeia 1, onde também é dissociado e não consegue passar para cadeia 2. Nesta simulação, ambos os pólarons se dissociam perdendo a sua forma original. Constatou-se, a partir desta simulação, que o tempo de transferência entre cadeias diminuiu, porém a temperatura e a interação entre os pólarons prejudicam o transporte de carga. Este resultado mostrou que a influência dos efeitos térmicos e da interação entre as quasipartículas pólarons positivos os destrói. Conclui-se então que, não ocorre transporte de carga quando existe mais de uma quasipartícula pólaron positivo na cadeia de origem.

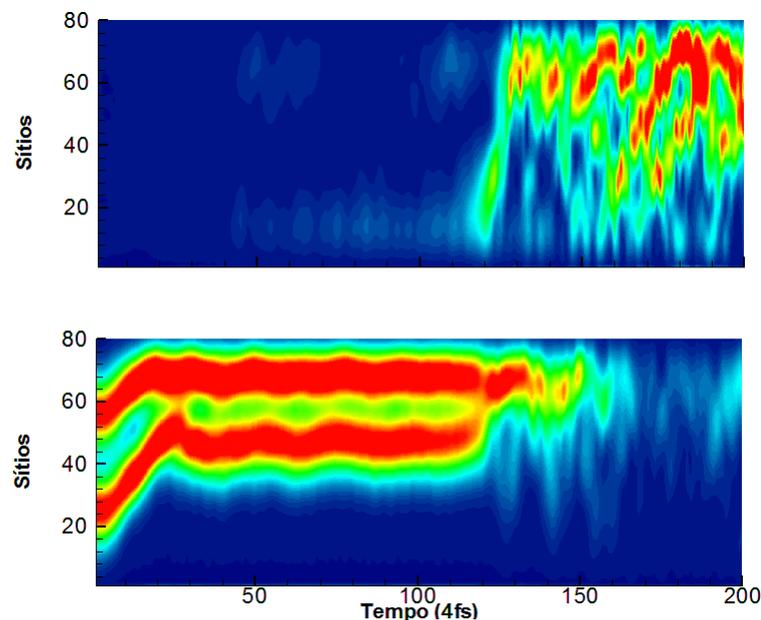


Figura 3.12: 2 Pólaron positivos aplicados a um campo elétrico externo de $-0,0195\text{mV}/\text{\AA}$ e $T=4,7\text{K}$. Nesta simulação, os dois pólarons se dissociam devido a temperatura aplicada, neste caso, não existe condução de carga.

A simulação da figura 3.13 descreve os níveis de energia para dois pólarons positivos com um campo elétrico externo de $-0,0195\text{mV}/\text{\AA}$ e temperatura de $4,7\text{K}$. O espectro entre os extremos da simulação é analisado. Têm-se o aparecimento de pequenas oscilações após 80fs, na qual os pólarons são acelerados pelo campo elétrico externo. A partir de 200fs as oscilações cessam e o sistema permanece constante. A partir de 480fs o espectro mostra maiores oscilações, onde o primeiro polaron deixa a cadeia 1 e antes de passar para a cadeia de destino os aspectos mostram-se emaranhados, onde já não existe a quasipartícula. Em seguida, aproximadamente a 560fs, a segunda quasipartícula desprende-se da primeira cadeia e, antes de passar para a cadeia de destino os espectros se mostram também emaranhados, havendo a dissociação da segunda quasipartícula. Os níveis de energia mostram que já não existem mais quasipartículas na cadeia 2.

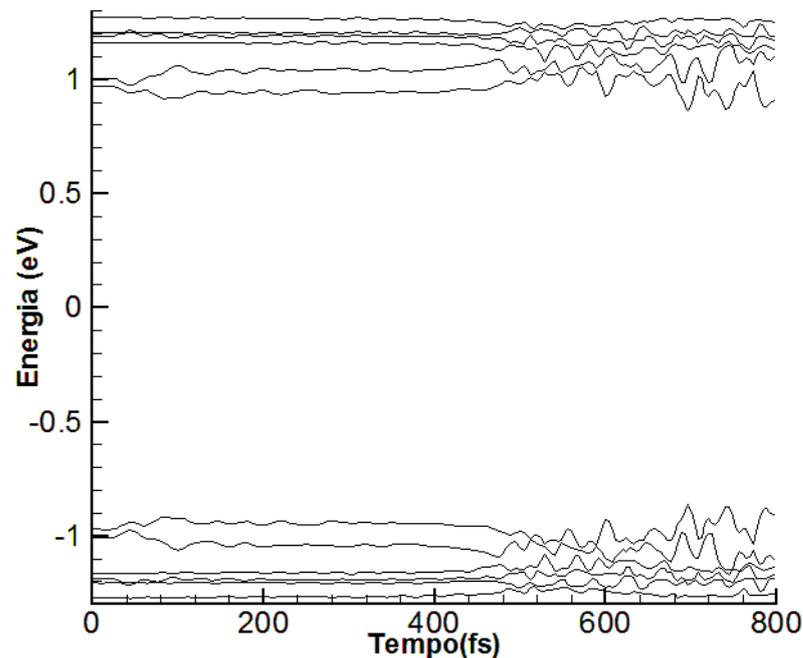


Figura 3.13: *Níveis de energia para 2 pólarons com campo elétrico externo de $-0,0195\text{mV}/\text{\AA}$ e $T=4,7\text{K}$. Os níveis de energia se encontram emaranhados o que comprova a dissociação dos dois pólarons, não havendo transporte de carga para os pólarons.*

Para o terceiro conjunto de simulações utilizou-se a quasipartícula bipolaron. O sis-

tema é composto também por duas cadeias acopladas de 80 sítios cada para investigar o comportamento da quasipartícula sob diferentes regimes de temperatura. Para a simulação da figura 3.14 tem-se a quasipartícula bipólaron na cadeia de origem com um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e temperatura de $T=0\text{K}$. O resultado da simulação apresenta um bipólaron sendo acelerado da cadeia de origem para a cadeia de destino. O bipólaron move-se na cadeia 1, onde é acelerado pelo campo elétrico externo localizando-se no sítio 60 passando para o sítio 80. A seguir, após 640fs, a quasipartícula chega ao fim da cadeia 1 atingindo a cadeia 2. Posteriormente o pólaron passa totalmente para a cadeia 2 atingindo o 40º sítio da cadeia. A quasipartícula permanece entre as áreas de interações das cadeias 1 e 2, onde não consegue se desprender da barreira de interação. O bipólaron possui sua massa efetiva maior que a de um pólaron, por este motivo, o campo elétrico externo não gera energia cinética suficiente para o bipólaron romper a barreira de interação, permanecendo preso. Mesmo com um campo elétrico externo igual ao de um pólaron a carga do bipólarom permanece em sua maior parte na cadeia 1, no entanto, passa em maior tempo para a cadeia 2. O bipólaron encontra-se oscilando entre as cadeias 1 e 2 até o fim da simulação.

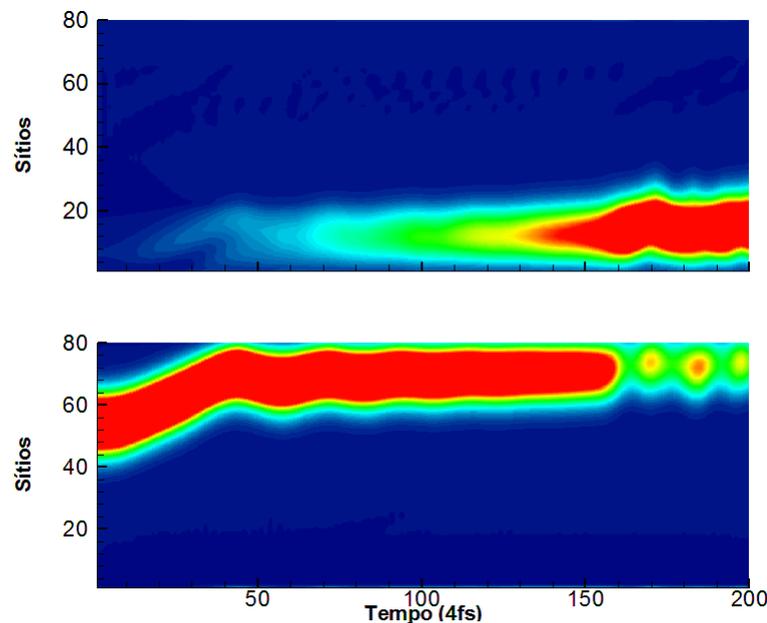


Figura 3.14: Bipólaron aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. Na simulação acima, o bipólaron passa para cadeia de destino em um tempo maior devido a sua massa efetiva e não consegue se desprender da área de interação.

Na figura 3.15 apresentam-se os níveis de energia do sistema com campo elétrico externo é $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e temperatura de $T=0\text{K}$. O espectro entre os extremos da simulação foi analisado e apresentou o aparecimento de pequenas oscilações após 600fs, onde o gráfico descreveu algumas oscilações no sistema. Em seguida, o nível de energia mostra que o bipólaron passou para a segunda cadeia. A passagem do bipólaron ocorreu no tempo de aproximadamente 640fs. O gap de energia entre a banda de valência e a banda de condução ao iniciar a simulação está se estreitando, o que demonstra que a cadeia está esquentando devido ao efeito Joule, ou seja, a carga do bipólaron ao se delocalizar na cadeia gera calor fazendo esquentando a cadeia. Logo após os espectros da simulação retornarem as condições iniciais do sistema observa-se, a partir do gráfico, que os níveis de energia descrevem um bipólaron na cadeia.

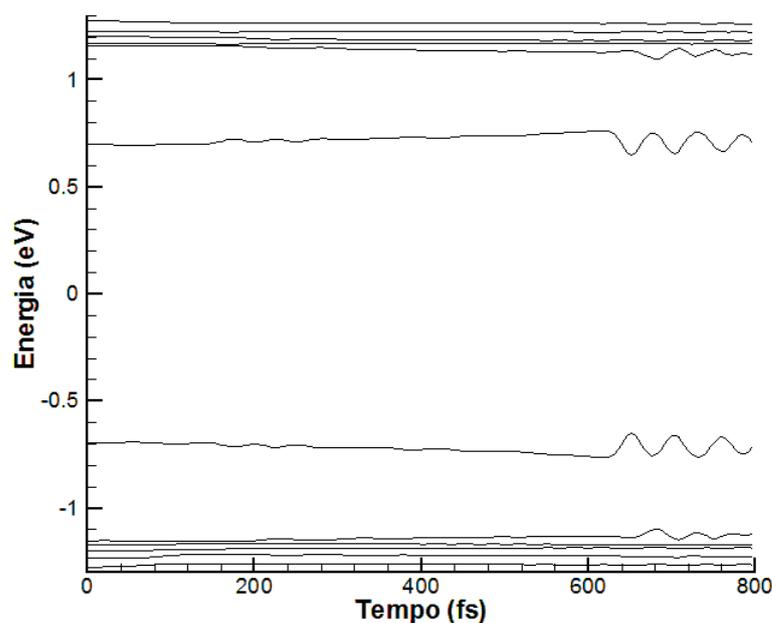


Figura 3.15: *Níveis de energia para o bipólaron com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e $T=0\text{K}$. Os espectros mostram a quasipartícula na cadeia, onde o gap de energia está estreitando, isto demonstra que a cadeia está esquentando, em seguida ocorre a passagem do bipólaron a partir das oscilações.*

A figura 3.16 similar a anterior simula o bipólaron submetido ao mesmo campo elétrico

externo de $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e temperatura de $T=50\text{K}$. O bipólaron se delocaliza na cadeia 1 no sítio 60, passando para o sítio 80, logo após 520fs passa para a cadeia de destino localizando-se no seu 20º sítio, onde permanece na área de interação entre as cadeias. Nesta simulação, pôde-se observar que o aumento da temperatura no sistema auxiliou a quasipartícula a passar em menor tempo para a cadeia de destino. No entanto, o aumento do regime de temperatura no sistema não auxiliou na maior mobilidade da carga, pois o bipólaron não conseguiu romper a barreira de interação entre as cadeias. A quasipartícula permaneceu oscilando entre as cadeias 1 e 2 do sistema. Neste caso, para a quasipartícula bipólaron a temperatura não auxiliou na condução da carga entre as cadeias, onde o campo elétrico externo aplicado não gerou temperatura suficiente para o desprendimento do bipólaron da área de interação entre as cadeias 1 e 2. Para o bipólaron não ocorre transporte de carga entre as cadeias.

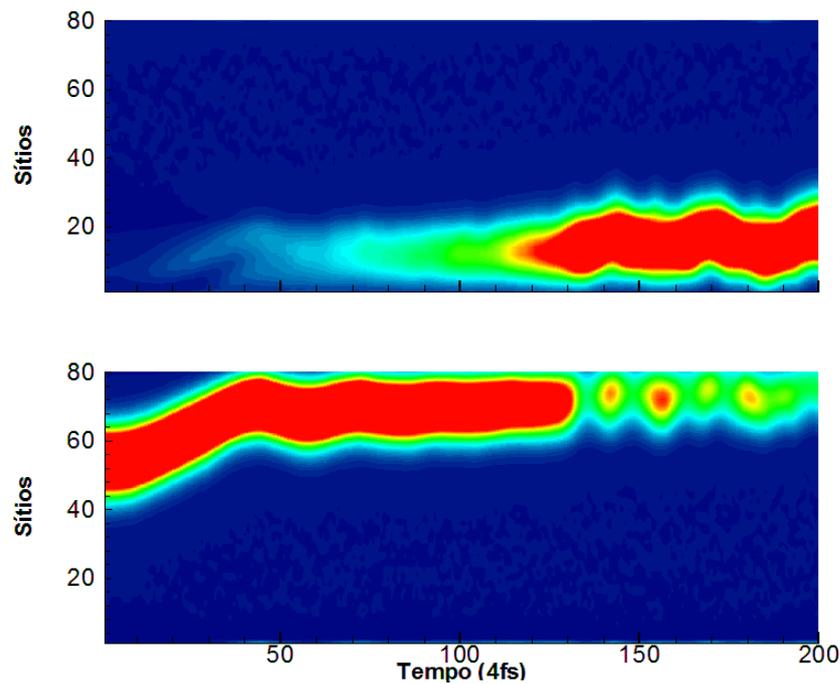


Figura 3.16: Bipólaron aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e $T=50\text{K}$. Nesta simulação, o bipólaron passa em menor tempo devido a temperatura aplicada, porém não se desprende da área de interação.

Os níveis de energia do sistema descrevem, na figura 3.17, a quasipartícula se deslocando na cadeia com um campo elétrico externo $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e temperatura de $T=50\text{K}$. O espectro entre os extremos inicial e final da simulação é analisado. A simulação apresentou o aparecimento de pequenas oscilações após 480fs, em que o gráfico descreve a passagem do bipólaron para a cadeia de destino. O nível de energia estreitando-se descreve a cadeia esquentando. Após 520fs a simulação mostra que a quasipartícula passa para a cadeia de destino. O espectro mostra que o bipólaron oscila entre as cadeias 1 e 2 do sistema, representada por pequenas oscilações entre o espectro que representa a quasipartícula e o próximo nível de energia que fica na banda de valência. Observa-se a partir da distribuição dos níveis de energia que se tem um bipólaron até o término da simulação.

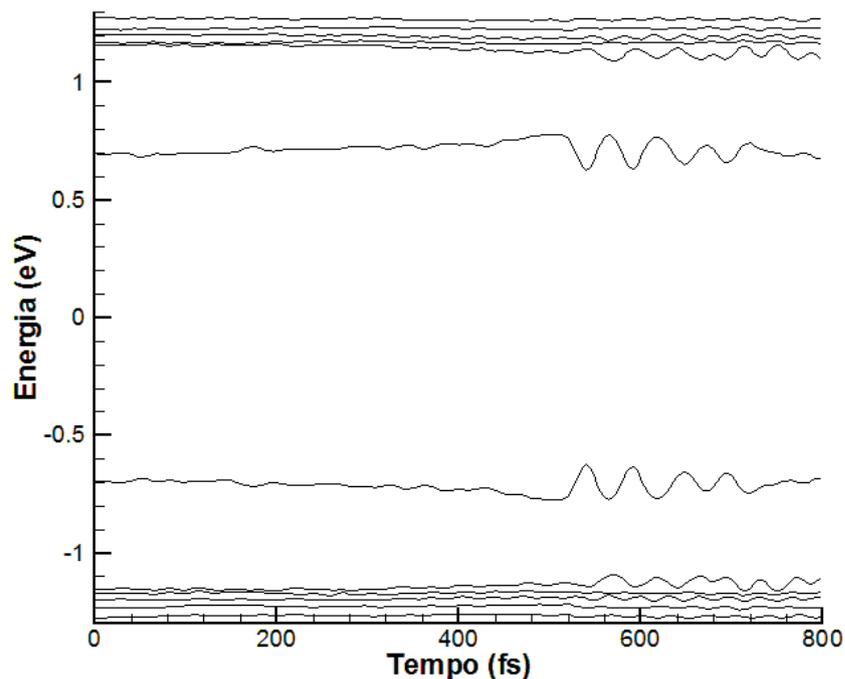


Figura 3.17: *Níveis de energia para o bipólaron com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e $T=50\text{K}$. Os espectros da simulação demonstram o bipólaron passando para a cadeia de destino a partir das oscilações, onde existe o estreitamento do gap logo após o sistema retorna as suas características iniciais.*

A simulação abaixo, figura 3.18, utiliza-se campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e temperatura de 150K . O resultado da simulação apresenta um bipólaron acelerado na cadeia de origem do sítio 60 para o sítio 80. A quasipartícula chega ao final da cadeia 1 passando para a cadeia de destino após 480fs . Chegando a cadeia 2 o bipólaron permaneceu na região de interação entre cadeias oscilando entre as cadeia 1 e 2. Quando comparada com a simulação anterior o bipólaron passa em menor quantidade de tempo, porém o nível de temperatura utilizado não é suficiente para que se desprenda da região de interação. A simulação termina com o bipólaron oscilando entre as cadeias 1 e 2. Diferente do pólaron o bipólaron possui uma massa específica maior, por este motivo o campo elétrico aplicado juntamente com a temperatura não são suficientes para romper a barreira de interação. Conclui-se, então, que o aumento do regime de temperatura no tempo de passagem do bipólaron diminuiu, porém a quasipartícula não consegue romper a barreira de interação entre as cadeias.

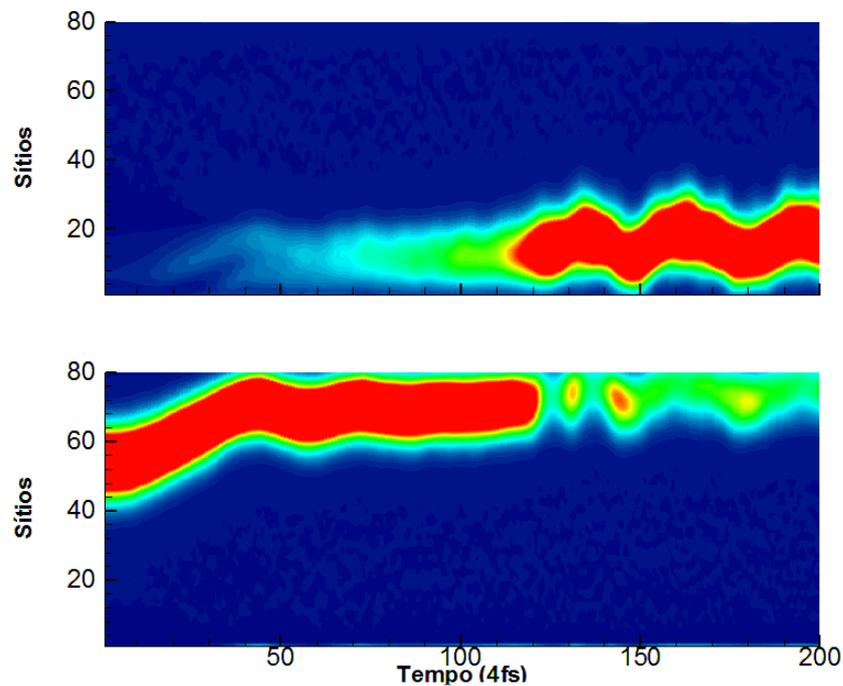


Figura 3.18: Bipólaron aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e $T=150\text{K}$. Nesta simulação, análoga a anterior, o bipólarom passa em menor tempo devido a temperatura aplicada, porém permanece preso a área de interação.

Na figura 3.19, observa-se o espectro isolado que representa a quasipartícula bipólaron se deslocando na cadeia com um campo elétrico externo $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e temperatura de 150K . O espectro dos níveis de energia entre os extremos da simulação é analisado. A simulação apresenta o aparecimento de pequenas oscilações após 440fs , o bipólaron passa para a cadeia de destino em 480fs . No tempo de 520fs a 720fs o gap entre as bandas de interação diminui devido à temperatura utilizada esquentar a cadeia, após 720fs o espectro apresenta as características iniciais do sistema, isso mostra que as cadeias chegam à temperatura de 150K imposta nos parâmetros iniciais. Os espectros dos níveis de energia próximo ao nível da quasipartícula descrevem a passagem da quasipartícula. Com o tempo o sistema retorna suas características iniciais, e assim, as oscilações diminuem.

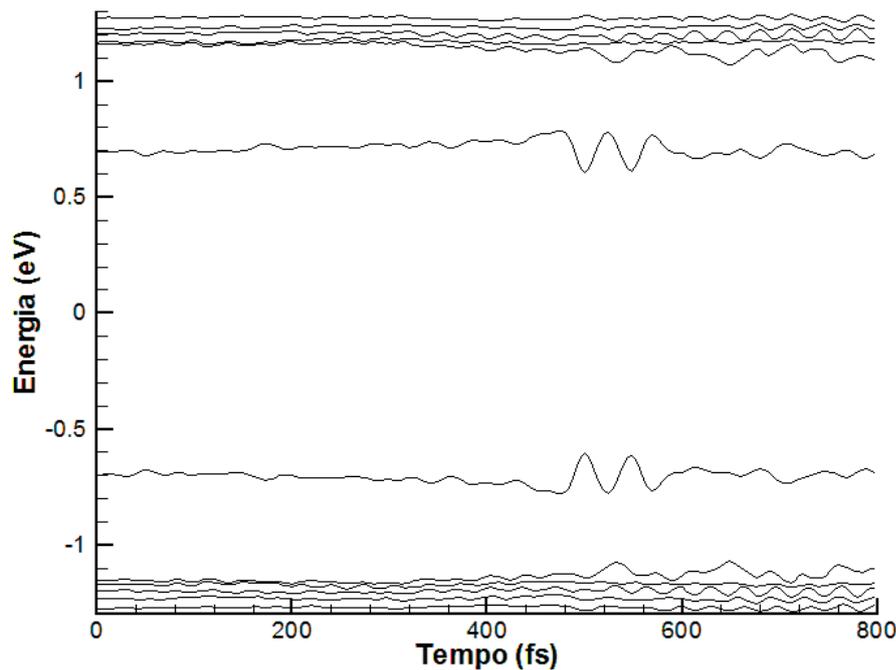


Figura 3.19: *Níveis de energia para o bipólaron com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e $T=150\text{K}$. Os espectros da simulação demonstram o bipólaron passando para a cadeia de destino a partir das oscilações, onde existe o estreitamento do gap logo após o sistema retorna as suas características iniciais.*

O parâmetro utilizado na simulação da figura 3.20 foi a temperatura de 400K e campo elétrico externo de $-0,0195\text{mV}/\text{Å}$. O resultado da simulação apresenta a quasipartícula bipólaron sendo acelerada na cadeia de origem para as cadeias de destino, onde delocaliza-se a cadeia 1 do sítio 60 para o sítio 80. A quasipartícula chega ao final da cadeia 1 passando para cadeia de destino após 480fs. Chegando a cadeia 2 o bipólaron passa, porém permanece preso a região de interação entre cadeias, onde não consegue se desprender e oscila entre as cadeias 1 e 2. Com o passar do tempo a cadeia esquenta, porém o bipólaron continua oscilando entre as cadeias e não se desprende da área de interação. Quando comparada com a simulação anterior o bipólaron passa em menor quantidade de tempo, no entanto é quase imperceptível. Outro fato que se pode observar é o aumento das oscilações da quasipartícula entre as cadeias. No entanto, a temperatura utilizada em regimes muito altos não auxiliam na mobilidade e delocalização da carga, pois a massa específica do bipólaron é maior quando compara a do pólaron, isso dificulta a mobilidade do bipólaron. A simulação finaliza com a quasipartícula presa à área de interação entre as cadeias.

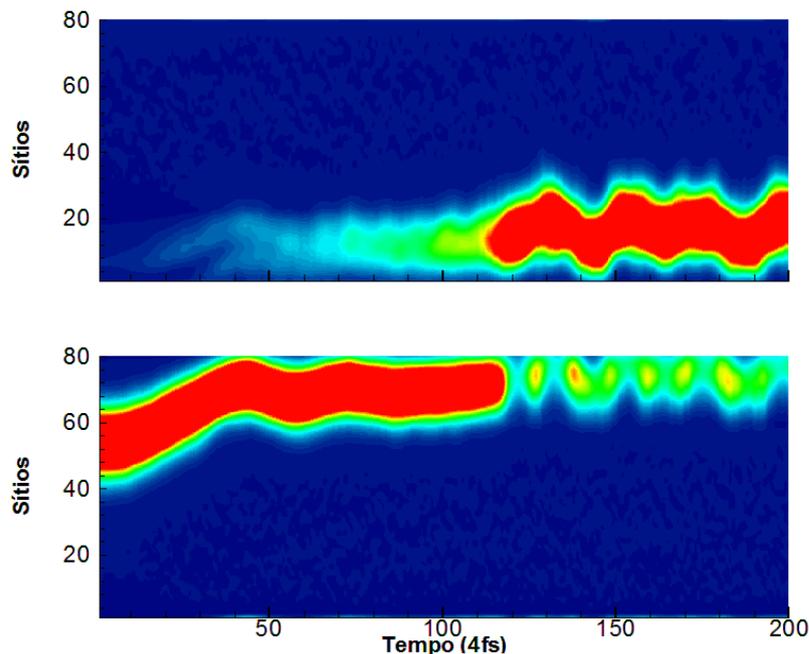


Figura 3.20: *Bipólaron aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=400\text{K}$. Nesta simulação, análoga a anterior, o bipólarom passa em menor tempo devido a temperatura aplicada, porém permanece preso à área de interação.*

Na figura 3.21, é visto as quasipartículas se deslocando na cadeia com um campo elétrico externo $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e temperatura de 400K . O espectro dos níveis de energia entre os extremos da simulação é analisado. A simulação apresenta o aparecimento de pequenas oscilações após 440fs , o bipólaron passa para a cadeia de destino em 480fs . Os espectros dos níveis de energia próximo ao nível da quasipartícula descrevem a passagem da quasipartícula. No tempo de 520fs a 800fs o gap diminui, isso mostra que a temperatura de 400K está esquentando a cadeia, o espectro apresenta oscilações que permanecem ao decorrer do tempo, onde a simulação chega ao fim.

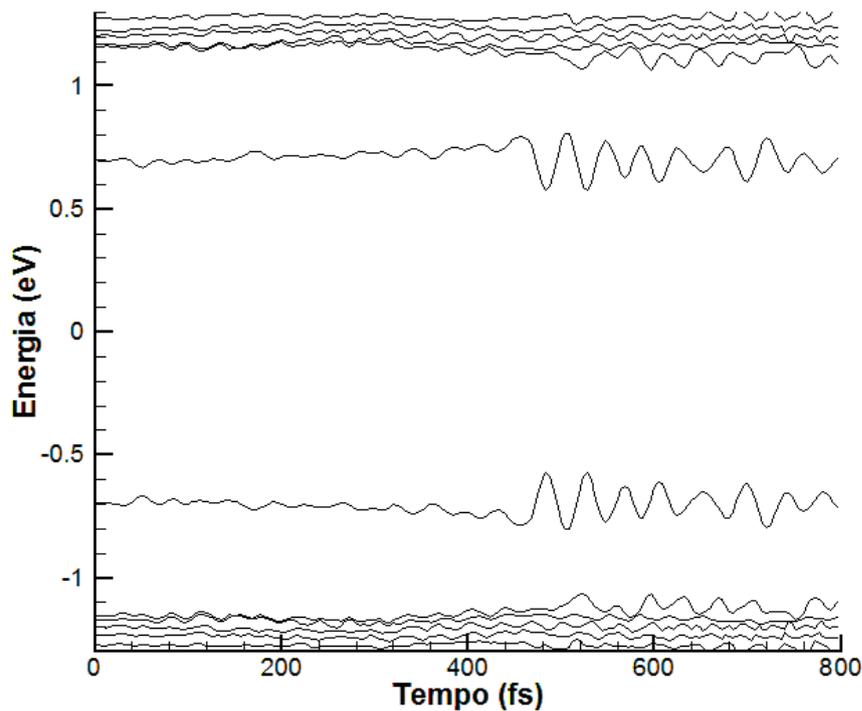


Figura 3.21: Níveis de energia para o bipólaron com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=400\text{K}$. Os espectros da simulação demonstram o bipólaron passando para a cadeia de destino a partir das oscilações, onde existe o estreitamento do gap logo após o sistema retornar as suas carecterísticas iniciais.

Para o quarto conjunto de simulações foi analisado a interação de dois bipólarons movendo-se entre as cadeias sob diferentes regimes de temperatura. Na simulação da figura 3.22, foi utilizado campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e temperatura de 0K . O resultado da simulação apresenta dois bipólarons gerados na cadeia 1 nos sítios 30 e 50 da cadeia. Tais quasipartículas são aceleradas no tempo de 200fs . Após 210fs permanecem constantes, a primeira quasipartícula no sítio 50 da cadeia 1 e a segunda quasipartícula no sítio 80 da cadeia 1. Após 520fs a segunda quasipartícula chega ao fim da cadeia 1 passando totalmente para a cadeia de destino. A primeira quasipartícula somente após 680fs passa totalmente para a cadeia 2. Após, aproximadamente 720fs , o primeiro pólaron oscila entre as cadeias 1 e 2, permanecendo preso nesta área, finalizando a simulação. Conclui-se que o efeito da interação entre as quasipartículas faz com que ambas passem para a cadeia 2 apesar de não haver temperatura. A interação entre as quasipartículas auxilia tanto no transporte de carga quanto no desprendimento da área de interação entre as cadeias de um bipolaron.

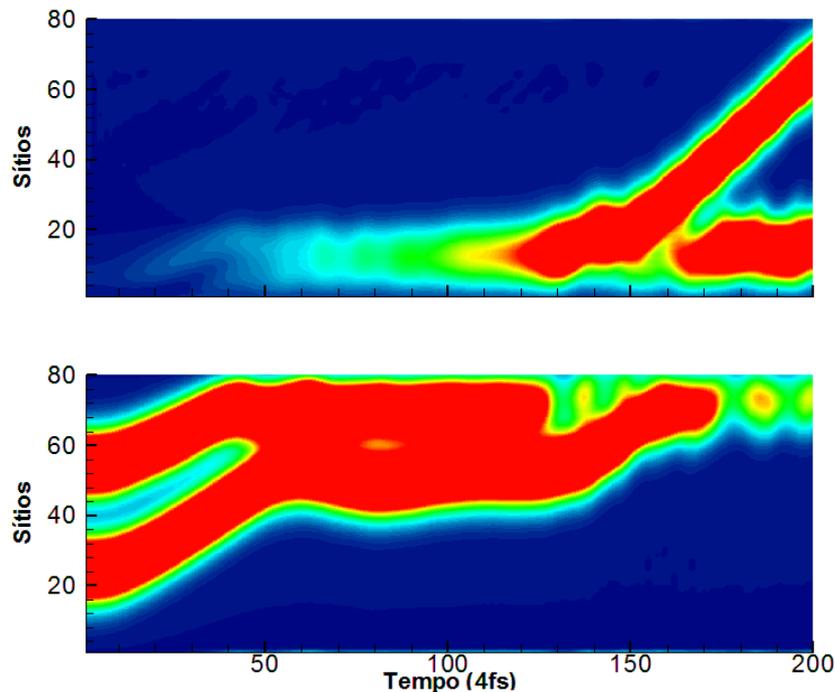


Figura 3.22: 2 Bipólarons aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. Nesta simulação, as duas quasipartículas bipólarons passam para cadeia de destino devido às interações e sem o parâmetro de temperatura no sistema.

A figura 3.23 descreve os níveis de energia de duas quasipartículas deslocando-se na cadeia com um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e temperatura de $T=0\text{K}$. O espectro entre os extremos da simulação é analisado. A simulação apresenta o aparecimento de pequenas oscilações após 160fs, onde o gráfico descreve os bipólarons acelerados após 200fs. Em seguida, a 520fs, a segunda quasipartícula chega ao fim da cadeia 1 passando totalmente para a cadeia de destino (cadeia 2). A primeira quasipartícula passa totalmente para a cadeia 2 somente após 700fs, onde não se dissocia. O espectro apresenta oscilações maiores, no tempo de 680fs, o primeiro pólaron oscila entre as cadeias 1 e 2. Permanecendo preso na área de interação entre as cadeias os espectros mostram claramente as duas quasipartículas no sistema, neste caso, o gráfico confirma o transporte de carga entre as cadeias somente com a interação entre as quasipartículas.

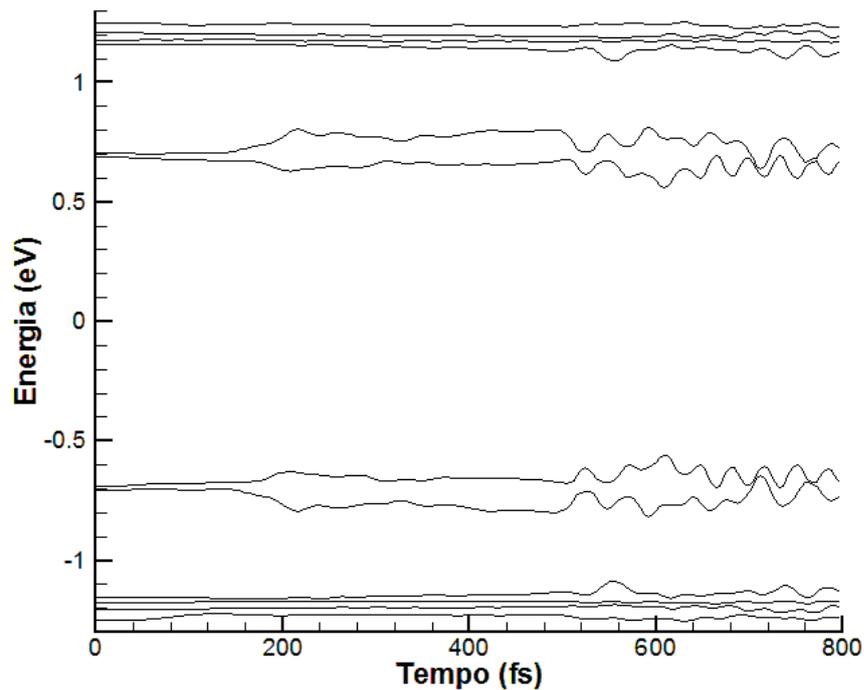


Figura 3.23: *Níveis de energia para o 2 bipólarons com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=0\text{K}$. Os espectros da simulação demonstram os bipólarons passando para a cadeia de destino a partir das oscilações, onde existe o estreitamento do gap logo após o sistema retorna as suas carecterísticas iniciais.*

Na simulação da figura 3.24, utilizou-se campo elétrico externo $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e temperatura de 100K . Esta simulação mostra que as quasipartículas são aceleradas no tempo de 200fs . Logo após este tempo as quasipartículas localizam-se entre os sítios 50, a primeira quasipartícula e 80, a segunda quasipartícula, em seguida, no tempo de 480fs , a segunda quasipartícula chega ao fim da primeira cadeia, já a segunda quasipartícula passa no tempo, aproximadamente 720fs . A primeira quasipartícula apresenta oscilações entre a área de interação entre as cadeias, isto representa o não desprendimento da área de interação. O aumento da temperatura levou a delocalização de carga para a segunda quasipartícula, passando em menor tempo para a cadeia de destino. A primeira quasipartícula passa para a cadeia 2, no entanto, permanece presa à área de interação. O aumento da temperatura e a interação auxiliam na mobilidade da carga.

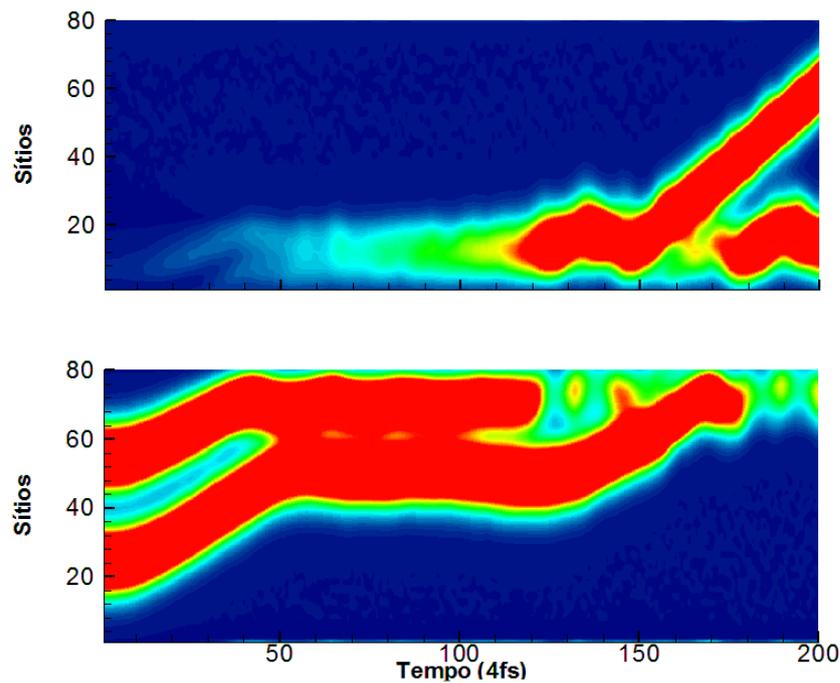


Figura 3.24: 2 Bipólarons aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e $T=100\text{K}$. Nesta simulação, as duas quasipartículas bipólarons passam para a cadeia de destino. Devido às interações com o parâmetro de temperatura no sistema uma das quasipartículas passam em menor tempo.

A figura 3.25 simulou os níveis de energia de duas quasipartículas deslocando-se na cadeia com um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e temperatura de $T=100\text{K}$. O espectro entre os extremos da simulação apresenta o aparecimento de pequenas oscilações após 200fs, onde os bipólarons são acelerados pelo campo elétrico externo. O espectro do segundo bipólon mostra a passagem da quasipartícula para a cadeia 2 em, aproximadamente 480fs. O primeiro bipólon passou após 720fs. Já a primeira quasipartícula apresenta oscilações em seu espectro, o que representa o não desprendimento da área de interação entre as cadeias. O aumento da temperatura levou a mobilidade da carga e conseqüentemente a delocalização da segunda quasipartícula em menor quantidade de tempo para a cadeia de destino. Observa-se a partir dos espectros da simulação dois bipólarons.

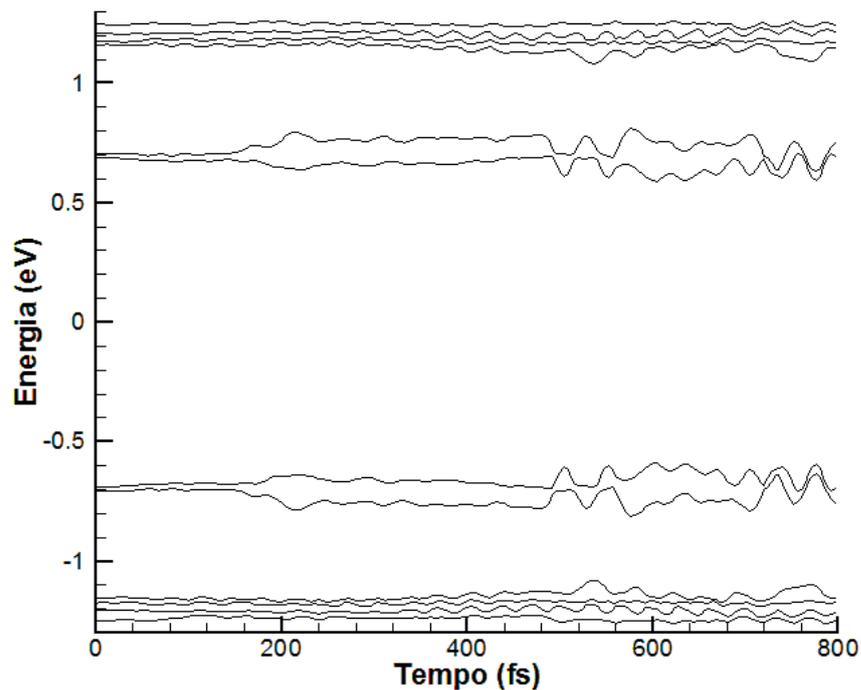


Figura 3.25: *Níveis de energia para o 2 bipólarons com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{Å}$ e $T=100\text{K}$. Os espectros da simulação demonstram os bipólarons passando para cadeia de destino a partir das oscilações, onde existe o estreitamento do gap logo após o sistema retorna as suas carecterísticas iniciais.*

Na figura 3.26, utilizou-se campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e temperatura de $T=450\text{K}$. O resultado da simulação apresenta dois bipólarons acelerados nas duas simulações. As quasipartículas são aceleradas no tempo de 200fs. Em seguida, aproximadamente 470fs, a segunda quasipartícula chega ao fim da cadeia 1 passando totalmente para a cadeia de destino. A primeira quasipartícula somente após 720fs passa totalmente para a cadeia 2. Após a passagem das duas quasipartículas a segunda consegue se desprender da área de interação. Quando comparada as simulações anteriores o regime de temperatura utilizado diminuiu o tempo de passagem da segunda quasipartícula, onde a carga se delocaliza e rompe a barreira de interação após um determinado tempo. No entanto, para a utilização de duas ou mais quasipartículas entre cadeias o efeito da interação entre dois bipólarons é eficaz no transporte de carga por meio de quasipartículas.

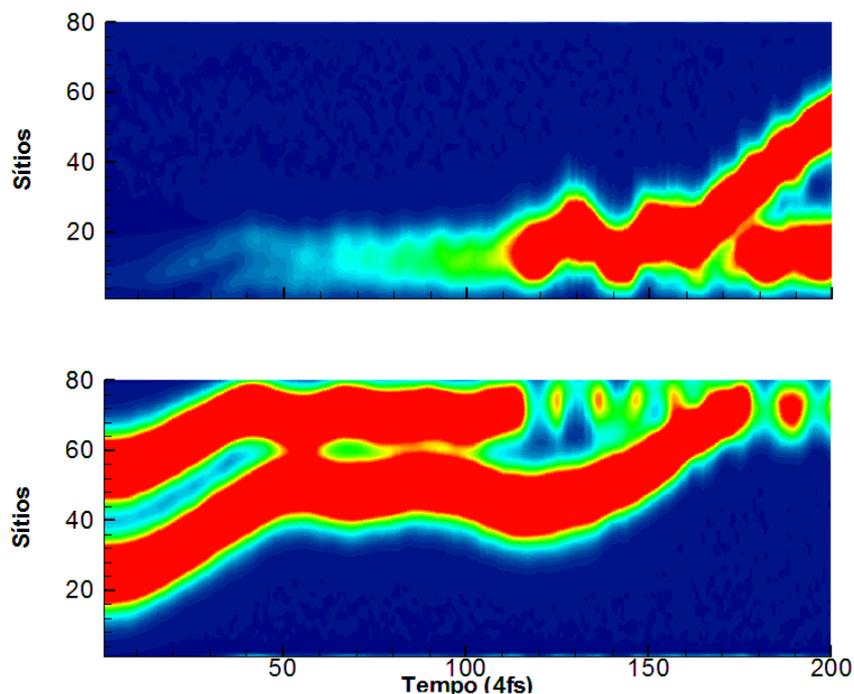


Figura 3.26: 2 Bipólarons aplicado a um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e $T=450\text{K}$. Nesta simulação, as duas quasipartículas bipólarons passam para a cadeia de destino. Devido às interações com o parâmetro de temperatura no sistema uma das quasipartículas passam em menor tempo.

A figura 3.27 simula os níveis de energia de duas quasipartículas se deslocando na cadeia com um campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e temperatura de $T=450\text{K}$. O espectro entre os extremos da simulação apresenta o aparecimento de pequenas oscilações após 200fs, na qual os bipólarons são acelerados pelo campo elétrico externo. O espectro do segundo bipolaron, mostrou sua passagem para a cadeia 2 em, aproximadamente 480fs. A primeira quasipartícula apresenta oscilações em seu espectro o que representa o não desprendimento da área de interação entre as cadeias. O segundo espectro mostra que a primeira quasipartícula permanece presa à área de interação até o término da simulação. Observa-se a partir dos espectros do gráfico a existência de dois bipólarons.

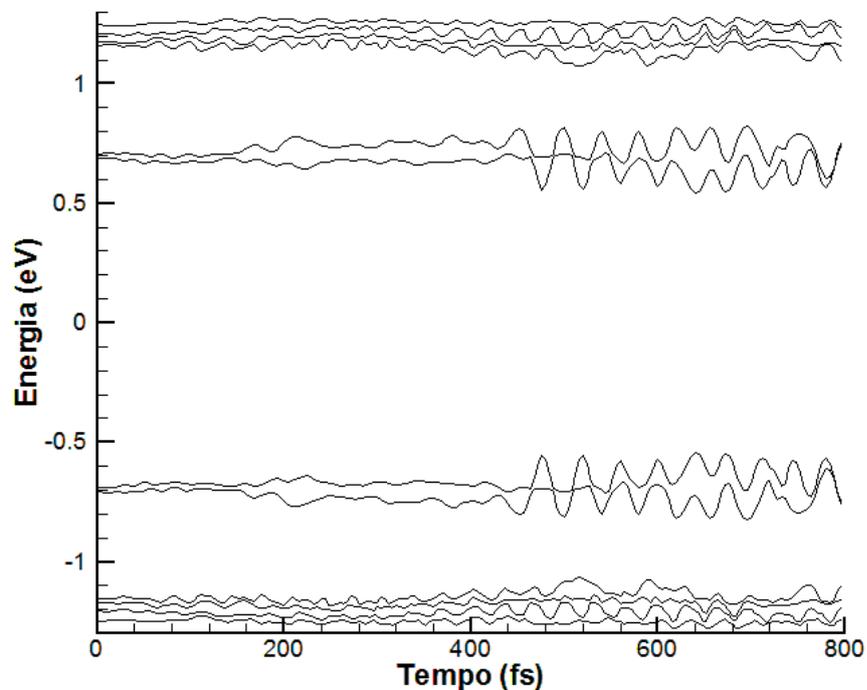


Figura 3.27: *Níveis de energia para o 2 bipólarons com campo elétrico externo de $-0,013\text{mV}/\text{\AA}$ e $T=450\text{K}$. Os espectros da simulação demonstram os bipólarons passando para a cadeia de destino a partir das oscilações, onde existe o estreitamento do gap logo após o sistema retorna as suas carecterísticas iniciais.*

Capítulo 4

Conclusões

No presente trabalho, foi analisada a criação de quasipartículas em cadeias acopladas de 80 sítios da molécula de cis-poliacetinelo submetida a efeito de diferentes níveis de campo elétrico externo, temperatura e densidade de carga, assim como a análise da interação entre mais de uma quasipartícula. Utilizou-se o modelo SSH modificado para incluir efeitos de temperatura na criação dos portadores de carga. A simulação dos efeitos térmicos foi realizada através de uma equação de Langevin. A dinâmica da rede foi resolvida pela resolução das equações de Euler-Lagrange e pela equação de Schrödinger dependente do tempo para a parte eletrônica.

Investigou-se a influência da temperatura na delocalização de diferentes portadores de carga entre cadeias. O resultado foi obtido através dos banhos térmicos que variaram de 0K a 450K dependendo do sistema utilizado. O pólaron livre submetido a um campo com temperatura de 0K realiza um movimento ao longo da cadeia de origem passando para a cadeia de destino permanecendo preso a área de interação. Conforme o aumento de temperatura de 50K, 60K e 90K, a quasipartícula ganha energia suficiente para se desprender da área de interação entre cadeias se movendo na cadeia de destino. Com isso, foi demonstrado na simulação que a quasipartícula pólaron positivo sob regime de temperatura maior que 60K, aumenta sua delocalização na cadeia com o aumento do regime de temperatura de forma que a quasipartícula ganhe velocidade e mobilidade da carga. Desta maneira, a quasipartícula conseguiu desprender-se das áreas de interação entre as cadeias 1 e 2. Ao passar para a cadeia de destino o pólaron permaneceu oscilando com o final da cadeia 2. Tal oscilação se compara com uma colisão elástica. Em uma próxima simulação a quasipartícula diminui a intensidade das oscilações com o aumento da temperatura. Este fato

sugere que a massa efetiva da quasipartícula, estando sob banho térmico, torne-se menor de forma que o pólaron deixe de colidir com a extremidade da cadeia e tenha um movimento com menos oscilações.

Para dois pólarons positivos submetidos também ao mesmo campo elétrico externo e temperaturas que variam de 0K a 4,7K, observou-se que na temperatura de 0K nem uma quasipartícula é capaz de passar para a cadeia 2 devido a interação entre as quasipartículas. Na próxima simulação, utilizou-se a temperatura de 4,7K, os resultados mostraram que as duas quasipartículas geradas na cadeia 1 dissociam-se antes de passarem para a cadeia de destino. Antes de chegarem a cadeia 2 as quasipartículas em ambas as simulações de 0K e 4,7K dissociam-se na cadeia em que estão se movendo. Conclui-se que tanto a temperatura quanto a interação entre as quasipartículas prejudicam no transporte efetivo de carga entre cadeias para o pólaron positivo. Outro fato a se destacar na simulação é que a temperatura não auxiliou no ganho de mobilidade de carga, ou seja, a carga não ganhou velocidade por meio da temperatura que gera energia vibracional para auxiliar na delocalização da quasipartículas.

Em outro conjunto de simulações utilizou-se a quasipartícula bipólaron e a interação entre dois bipólarons, onde as temperaturas aplicadas variaram de 0K a 450K, temos que evidenciar que a massa efetiva desta quasipartícula é maior que a massa do pólaron. Para a primeira simulação utilizou-se um bipólaron, onde a temperatura utilizada foi 0K, na simulação a quasipartícula passa para a cadeia de destino em 160fs acelerado por meio do campo elétrico externo, porém se prende a área de interação entre as cadeias, onde permanece oscilando até finalizar a simulação. Na simulação seguinte, utiliza-se temperatura de 100K, observa-se que a quasipartícula passa com tempo de 130fs para cadeia de destino permanecendo presa a área de interação entre as cadeias e oscilando entre a cadeia 1 e 2. A quasipartícula é novamente submetida a temperaturas de 150K e 400K, novamente a quasipartícula passa para a cadeia de destino em menor tempo, porém, permanece presa e oscilando entre as áreas de interação. Conclui-se então a partir das simulações que para quasipartículas com massa efetiva maior a temperatura auxilia somente para o ganho de velocidade não ajudando no desprendimento em áreas de interação para um bipólaron.

Para dois pólarons utilizou-se temperatura de 0K, os resultados mostram que as duas quasipartícula passam para cadeia de destino de forma que uma quasipartícula consegue se desprender da área de interação e o outro bipólaron permanece preso na área de interação. Com o aumento da temperatura para 100K uma das quasipartículas que passa em menor

tempo se desprendendo da área de interação. O regime de temperatura é aumentado em 450K as quasipartículas são novamente aceleradas passando para a cadeia de destino, e uma das quasipartículas passa em menor tempo rompendo a barreira de interação entre as cadeias. O segundo bipólaron passa para a cadeia de destino, onde não consegue se prender da área de interação da cadeia 2 permanecendo oscilando entre as cadeias até o término da simulação. O efeito da interação entre as quasipartículas faz com que ambas passem para cadeia 2. A interação entre quasipartículas auxilia tanto no transporte de carga quanto no desprendimento da área de interação entre as cadeias para um bipólaron.

Para tanto, os resultados deste trabalho demonstraram que o pólaron positivo é mais susceptível aos efeitos de temperatura, auxiliando na mobilidade da quasipartícula e no desprendimento da área de interação. Para dois pólarons o efeito da interação entre quasipartículas prejudica o efetivo transporte de carga. Para a quasipartícula bipólaron a temperatura não gera energia cinética suficiente para o eventual desprendimento da área de interação. A interação entre dois bipólarons resulta no transporte de carga entre cadeias e no efetivo desprendimento da área de interação entre cadeias.

A importância deste estudo é apresentar uma descrição do comportamento de pólarons e diferentes quasipartículas logo depois de serem criados nas cadeias de polímeros conjugados com o decorrer do tempo percorrendo a cadeia de origem passando para cadeia de destino com uma menor quantidade de tempo conforme o aumento dos regimes de temperatura. Assim como buscar regimes de temperatura suficientes para o desprendimento da quasipartícula nas áreas de interação entre as cadeias. Com isso, buscou-se caracterizar o comportamento de quasipartículas, pólarons e bipólarons, percorrendo uma cadeia de polímeros conjugados para diferentes regimes de temperatura. Para tanto, explicar o fenômeno de transporte de quasipartículas em polímeros conjugados sob efeito de temperatura. Também não se verificou os efeitos de temperatura para duas quasipartículas diferentes na mesma cadeia.

As perspectivas para os próximos trabalhos é melhorar as temperaturas utilizadas para todas as quasipartículas, gerar quasipartículas diferentes na mesma cadeia de origem. Assim como, utilizar diferentes níveis de campos elétricos externos e temperaturas nos sistemas, estudar as interações entre as diferentes quasipartículas e quais efeitos esta pesquisa tem sobre a delocalização da carga usando como portadores as quasipartículas pólarons e bipólarons.

Apêndice A

Introdução

Este apêndice, aborda as definições básicas a serem utilizadas nesta pesquisa. O modelo teórico a ser utilizados é o SSH (Su, Schrieffer e Heeger) modificado. Para caracterização Física dos polímeros conjugados, têm-se os operadores de criação e aniquilação nas cadeias da molécula de poliacetileno. Foi usado o formalismo de segunda quantização para as considerações físicas do problema em estudo e para tornar as propriedades de antissimetria do sistema em propriedades algébricas. Neste capítulo, é apresentamos o problema de muitos corpos, assim como as ferramentas matemáticas necessárias para resolvê-lo. É conveniente ressaltar que o formalismo de segunda quantização não apresenta novos fenômenos ou novas propriedades físicas, porém este novo formalismo apresenta uma maneira completa e correta para resolver sistemas de muitos corpos.

A.1 Problema de muitos corpos

O poliacetileno é caracterizado como sistema de muitos corpos por possuir em sua estrutura diversas partículas. Nesta molécula existem vários sítios que se repetem. Neste caso, na molécula polimérica são levadas em consideração as interações entre os elétrons da cadeia que a compõe e seus respectivos núcleos. A equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos é representado pela equação 5.1

$$\hat{H} |\psi(r, t)\rangle = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi(r, t)\rangle, \quad (\text{A.1})$$

tem-se como operador hamiltoniano $|\psi\rangle$ como o estado do sistema. Os elétrons e os núcleos do sistema são descritos em função das coordenadas r_j e R_A , respectivamente. A distância

entre os elétrons é dada por $r_{ij} = |r_i - r_j|$ e entre os núcleos é dada por $R_{AB} = |R_A - R_B|$. A distância entre um elétron e um núcleo é dada por $R_{iA} = |r_i - R_A|$. Os índices i, j numeram os elétrons e os índices A, B indexam os núcleos. O sistema é representado na figura 5.1.

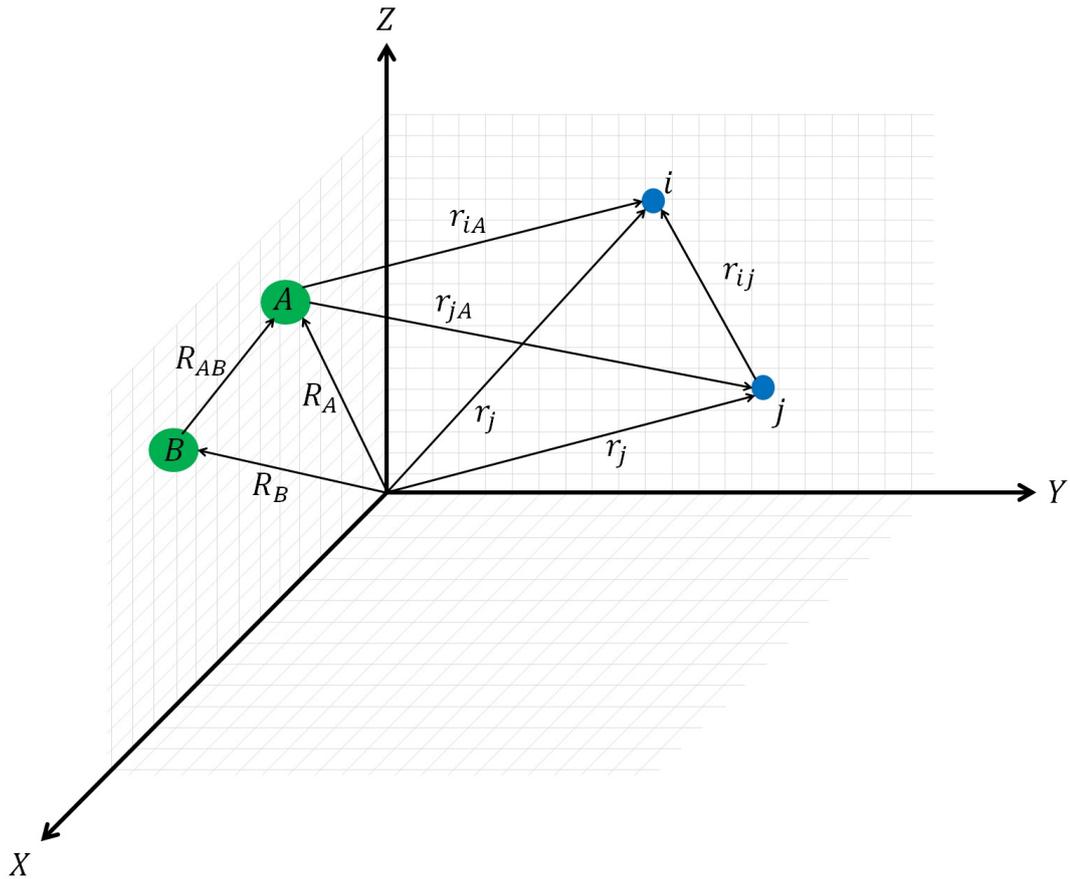


Figura A.1: Representação do sistema de coordenadas moleculares.

O hamiltoniano de um sistema composto por M núcleos e N elétrons, em unidades atômicas é definido por:

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

temos então M_A como a razão entre a massa do núcleo A e a massa do elétron, Z_A o número atômico do núcleo A. Os índices nos laplacianos apresentam a diferenciação nas coordenadas dos elétrons (i) e nas coordenadas dos núcleos (A). O primeiro termo no hamiltoniano é devido a energia cinética dos elétrons, o segundo termo é devido a energia cinética dos núcleos e o terceiro termo é devido à energia de atração entre elétron e núcleo, o quarto termo é devido à repulsão entre elétrons e o último termo é devido à repulsão entre núcleos.

A.1.1 Princípio da Antissimetria e Determinante de Slater

Para obter uma solução que satisfaça o problema de muitos corpos, é necessário levar em consideração o princípio da antissimetria que é definido por:

"Uma função de onda de muitos elétrons deve ser antissimétrica, com respeito a uma inversão da coordenada x (posição e spin) de quaisquer dois elétrons". Em termos matemáticos o princípio da antissimetria é dado por:

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_n) = -\Phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_n). \quad (\text{A.3})$$

Estes termos matemáticos apresentam uma forma geral de um termo já conhecido na mecânica quântica como o "*Princípio da exclusão de Pauli*". Este postulado será introduzido na formulação via Determinante de Slater.

Define-se como orbital espacial a função de onda que descreve uma única partícula com um único elétron. O orbital espacial de um elétron $\psi_i(r)$ é função do vetor posição r . Essa coordenada descreve a distribuição espacial de um elétron, onde a probabilidade de achá-lo em um volume dr é dado por $|\psi_i(r)|^2 dr$. Os orbitais moleculares espaciais assumem a forma ortogonal, dessa forma são representados por:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{ij}, \quad (\text{A.4})$$

neste caso δ_{ij} é o delta de Kronecker e o $*$ representa a operação de conjugação complexa. Escolhendo os orbitais espaciais como uma base, pode-se escrever qualquer função como:

$$f(r) = \sum_{i=1}^{\infty} b_i \psi_i(r), \quad (\text{A.5})$$

em que os coeficientes b_i são as componentes de $f(r)$ na base $\{\psi_i\}$.

Para descrever melhor a função de onda do elétron temos que inserir o spin, completando assim uma melhor definição da sua função de onda. O spin do elétron será representado pela equação abaixo

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega), \\ ou \\ \psi(r)\beta(\omega), \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

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

Considerando as funções de onda com mais de um elétron, ou seja, N -elétrons inicialmente sem interação mútua, com isso o hamiltoniano é definido por:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (\text{A.7})$$

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

$$h(i)\chi_j(x_i) = \varepsilon_j\chi_j(x_i). \quad (\text{A.8})$$

Passamos agora a considerar a função de onda de vários elétrons, neste caso, N -elétrons, onde inicialmente não existirá interação mútua e antissimetrizadas é dada por:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_n) = -\chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_n). \quad (\text{A.9})$$

O problema eletrônico pode ser resolvido assumindo que os elétrons não interagem ou que a interação possa ser avaliada de maneira média uma vez que uma constante somada ao hamiltoniano não influenciará na solução do problema. A função de onda Ψ é dada pelo *produto de Hartree* como na equação 5.3.

Nota-se que, o produto de Hartree não satisfaz ao princípio da antissimetria. Para se obter funções anti-simétricas considere o problema de dois elétrons ocupando os orbitais χ_i e χ_j . A função de onda que representa um no orbital χ_i e o elétron dois no orbital χ_j é dado por:

$$\Psi_{12}(x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2). \quad (\text{A.10})$$

Da mesma forma, a função de onda que representa o elétron dois ocupando orbital $\mathcal{X}_i(x_2)$ e o elétron um representando o orbital $\mathcal{X}_j(x_1)$ é dada por:

$$\Psi(x_2, x_1) = \frac{1}{\sqrt{2}} [\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_i(x_2)\chi_j(x_1)]. \quad (\text{A.11})$$

Verifica-se então que:

$$\Psi_{12}(x_1, x_2) = -\Psi_{12}(x_2, x_1). \quad (\text{A.12})$$

Para $i = j$ tem-se que a função se anula quando os dois elétrons ocupa o mesmo orbital. Logo quando é fixado matematicamente o princípio da antissimetria, observa-se naturalmente o princípio da exclusão de Pauli que diz que mais de um elétron não pode ocupar o mesmo orbital em sistema fermiônicos.

As funções antissimétricas podem ser vistas na forma de determinante, como se segue

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix}. \quad (\text{A.13})$$

Para o caso de N-elétrons, tem se:

$$\Psi(x_1, x_2, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \cdots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \cdots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \chi_j(x_N) & \chi_k(x_N) \end{vmatrix}. \quad (\text{A.14})$$

temos na equação 5.9 o fator que surge para manter a função de onda normalizada. O determinante de Slater, ao dá origem à função de onda, garante a antissimetria com respeito a troca de partículas, assim como, a impossibilidade de que duas partículas estejam no mesmo estado quântico, aspecto fundamental ao se tratar de sistemas fermiônicos.

Utiliza-se com frequência uma notação mais simples para descrever o determinante de Slater. Esta notação consiste em apenas na diagonal principal, mas sem evidenciar o fator de normalização de forma explícita:

$$\Psi(x_1, x_2, x_N) = |\chi_1(x_1)\chi_2(x_2) \cdots \chi_n(x_n)\rangle. \quad (\text{A.15})$$

A.2 Segunda Quantização

A segunda quantização é baseada em um formalismo matemático que considera as propriedades de antissimetria das funções de onda, sendo semelhante ao Princípio da exclusão de Pauli. Com isso, a segunda quantização é um formalismo no qual a propriedade de antissimetria das funções de onda é transferida para as propriedades algébricas de operadores. Nota-se que o princípio da antissimetria é um axioma da mecânica quântica que independente da equação de Schrödinger, pode satisfazer o princípio da antissimetria sendo desnecessária a álgebra do determinante de Slater, porém utilizando a segunda quantização.

Tratando-se de sistemas moleculares em segunda quantização é importante observar que este formalismo não apresenta novos fenômenos físicos ou resultados diferentes. Esta nova forma é operacionalmente matemática quando se consideram os sistemas de muitos corpos envolvendo partículas de spin semi-inteiro, férmions.

As propriedades dos determinantes podem ser transferidas para as propriedades algébricas de operadores de criações (a_i^\dagger) e aniquilação (a_i). Considerando o operador de criação, pode-se relacionar a cada orbital um operador. Então se define a ação deste operador em um determinante de Slater $|\chi_k \dots \chi_l\rangle$ como:

$$a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (\text{A.16})$$

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

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_i^\dagger |\chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (\text{A.17})$$

e por outro lado

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_i^\dagger |\chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_j \chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = -|\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle, \quad (\text{A.18})$$

onde a última igualdade justifica-se pelo princípio de antissimetria do próprio determinante de Slater. Considere agora a adição das equações (5.10) e (5.11),

$$(a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger) |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0. \quad (\text{A.19})$$

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

$$a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger = \{a_j^\dagger, a_i^\dagger\}. \quad (\text{A.20})$$

Isto é, o anti-comutador de quaisquer dois operadores criações é sempre nulo, Pela propriedade (5.12) temos que

$$a_j^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_j^\dagger, \quad (\text{A.21})$$

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

$$a_i^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_i^\dagger = 0. \quad (\text{A.22})$$

Portando não é possível criar dois elétrons em um mesmo orbital χ_i . Assim, o princípio de exclusão de Pauli é obedecido, de forma que

$$a_1^\dagger a_1^\dagger |\chi_2 \chi_3\rangle = a_1^\dagger |\chi_1 \chi_2 \chi_3\rangle = |\chi_1 \chi_1 \chi_2 \chi_3\rangle = 0, \quad (\text{A.23})$$

e de maneira geral

$$a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0 \quad \text{se } i \in \{k, \dots, l\}, \quad (\text{A.24})$$

estabelecendo que um elétron não possa ser criado em um orbital χ_i se o mesmo já estiver ocupado. Considerando um estado $|K\rangle$ qualquer de forma que

$$|K\rangle = |\chi_i \dots \chi_j\rangle, \quad (\text{A.25})$$

de maneira clara

$$|K\rangle = a_1^\dagger |\chi_i \chi_j\rangle. \quad (\text{A.26})$$

Pelo adjunto, temos:

$$(|K\rangle)^\dagger = (a_i^\dagger |\chi_i\rangle)^\dagger = \langle \chi_i | (a_i^\dagger)^\dagger \equiv \langle \chi_j | a_i = \langle K|. \quad (\text{A.27})$$

Multiplicado por $|K\rangle$, obtemos que

$$\langle K | K \rangle = \langle \chi_j | a_i |\chi_i \chi_j\rangle = 1. \quad (\text{A.28})$$

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

Deste modo, define-se como operador aniquilação a_i o adjunto do operador criação. Semelhantemente, temos a atuação do operador a_i dada por

$$a_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (\text{A.29})$$

No entanto, o operador aniquilação destrói um elétron no orbital χ_i . É importante destacar que a aplicação de a_i só é possível se existir, no estado, um elétron no orbital χ_i e este deve situar-se imediatamente à esquerda do determinante de Slater. Caso contrário, devemos trocar as colunas do determinante até que o orbital esteja na posição desejada, como ilustrado por :

$$a_i |\chi_k \chi_l \chi_i\rangle = -a_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = -|\chi_l \chi_k\rangle = |\chi_k \chi_l\rangle. \quad (\text{A.30})$$

Para obter a relação de anti-comutação, basta considerar o adjunto de forma que

$$a_j a_i + a_i a_j = 0 = \{a_j, a_i\}. \quad (\text{A.31})$$

Assim,

$$a_j a_i = -a_i a_j, \quad (\text{A.32})$$

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

$$a_i a_i = -a_i a_i = 0. \quad (\text{A.33})$$

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

$$a_i |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0 \text{ se } i \notin \{k, \dots, l\}. \quad (\text{A.34})$$

A maneira que esses dois operadores a_i e a_i^\dagger se relacionam é de muita importância dentro do contexto da mecânica quântica. Considere a ação do operador $(a_i a_i^\dagger)$ originado em um determinante de Slater arbitrário sem o orbital χ_i tal que

$$\begin{aligned} (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_l\rangle &= a_i a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= a_i a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= |\chi_k \dots \chi_l\rangle \end{aligned} \quad (\text{A.35})$$

Note que se χ_i já estiver ocupado, temos

$$\begin{aligned} (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle &= a_i a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle \\ &= -a_i^\dagger a_i |\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= -a_i^\dagger |\dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= -|\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A.36})$$

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

$$a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i = 1 = \{a_i, a_i^\dagger\}. \quad (\text{A.37})$$

Considere agora o caso $(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_l\rangle$ quando $i \neq j$. Nessa situação, é preciso analisar apenas o determinante em que o orbital χ_i estiver ocupado e χ_j estiver desocupado tendo em vista que as equações (5.13) e (5.15) anulam de imediato o contrário. No caso em que $i \in \{k \dots l\}$ e $j \notin \{k \dots l\}$ obtemos

$$\begin{aligned} (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle &= -(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= -a_i |\chi_j \chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle - a_j^\dagger |\dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= a_i |\chi_i \chi_j \dots \chi_{ik} \dots \chi_l\rangle - |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A.38})$$

Então

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = 0 = \{a_i, a_j^\dagger\} \quad i \neq j. \quad (\text{A.39})$$

Com isso temos que todas as propriedades expressas dos determinantes de Slater estão contidas nas relações dos operadores aniquilação e criação. Utilizaremos o estado de vácuo $| \rangle$, que representa um sistema sem elétrons, para introduzir o determinante de Slater no formalismo da segunda quantização. Sendo o estado de vácuo normalizado, temos que $\langle | \rangle = 1$, e possui as propriedades:

$$a_i | \rangle = 0 = \langle | a_i^\dagger, \quad (\text{A.40})$$

ou seja, representa a impossibilidade de retirar elétrons já que o estado não os possui. Note que a construção de qualquer estado pode ser feita aplicando o operador criação sucessivamente, tal que,

$$|\chi_i\rangle = a_i^\dagger | \rangle, \quad (\text{A.41})$$

De maneira geral

$$a_i^\dagger a_k^\dagger \dots a_l^\dagger | \rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (\text{A.42})$$

Assim, todas as propriedades dos determinantes de Slater estão contidas nas relações de anticomutação entre dois operadores de criação $(a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger = 0)$, entre dois operadores de

aniquilação ($a_j a_i + a_i a_j = 0$) e entre um operador de criação e um de aniquilação ($a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}$). Observe também que nenhum conhecimento das propriedades de determinantes é necessário para manipulação desse formalismo.

De forma geral, existem dois tipos de operadores que descrevem o problema de muitas partículas. O primeiro operador é descrito como a soma de todos os operadores de uma partícula, representado por:

$$\hat{O} = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (\text{A.43})$$

em que $h(i)$ indica qualquer operador que envolva apenas a i -ésima partícula. Esse operador possui variáveis dinâmicas que dependem apenas da posição ou momentum da partícula em questão. O segundo operador é a soma de operadores de duas partículas, representado por:

$$\hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{i < j}^N v(i, j) = \sum_{i > j} v(i, j), \quad (\text{A.44})$$

onde $v(i, j)$ representa um operador que depende da posição ou do momentum da i -ésima e da j -ésima partícula. Como exemplo desse operador tem-se o operador de interação coulombiano onde:

$$v(i, j) = \frac{1}{r_{i,j}}. \quad (\text{A.45})$$

Para usar da teoria de sistemas de muitos elétrons sem utilizar-se do Determinante de Slater, se faz necessário definir os operadores de muitas partículas \hat{O}_1 e \hat{O}_2 em termos de operadores de aniquilação e criação, na qual esses operadores representam a hamiltoniana completa de um problema de muitos elétrons. A expressão da hamiltoniana em segunda quantização assume a forma:

$$\hat{O}_1 = \sum_{i,j} \langle i | h | j \rangle a_i^\dagger a_j. \quad (\text{A.46})$$

$$\hat{O}_2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \langle ij | v | kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k. \quad (\text{A.47})$$

\hat{O}_2 descreve a repulsão total coulombiana entre elétrons. As somatórias são sobre todos os orbitais $\{\chi_i\}$. Nota-se claramente que as integrais de um e dois-elétrons aparecem na hamiltoniana. Sendo que as formas dos operadores independem da quantidade de elétrons no sistema. Uma das utilidades de usar a segunda quantização é que o tratamento de

qualquer problema de muitos elétrons é feito da mesma maneira. Isso torna essa formulação adequada para sistemas infinitos.

Referências Bibliográficas

- [1] L. A. R. Júnior. Efeito de temperatura sobre a instabilidade de quasi-partículas em polímeros condutores. Dissertação de Mestrado -Instituto de Física de Brasília, Universidade de Brasília, Brasília., 2012.
- [2] R. Faez et al. Plímeros condutores. Química nova na escola, n.11, 2000.
- [3] I. F. L. Polímeros Semicondutores. Livraria da Física, 2012.
- [4] A. J. Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric metals. Reviews of Modern Physics, p.681-700, 2001.
- [5] A. J. Heeger. Semicondting polymers: The third generation. Chemical Society Reviews, p. 2354-2371, 2010 .
- [6] C. K. Park, et al. Conducing polymers: Halogen doped polyacetylene. Journal of Chemical Physics, p. 5098-5104, 1978.
- [7] C. K. et al. Eletrical conductivity in doped polyacetylene. Physical Review Letters, p. 1098-1101, 1977.
- [8] R. Peierls. Quantum Theory of Solids. Oxford, UK, 1995.
- [9] R. A. Zoppi et al. Aplicações tecnológicas de polímeros intrinsecamente condutores: Perspectivas atuais. Química Nova, p. 560-569, 1993.
- [10] H. Shirakawa et al. Infrared spectra of poly(acetilene). Polymer Journal, p. 231-244.
- [11] W. Cunha. Efeito de Temperatura Sobre a Mobilidade de Portadores de Carga em Polímeros Condutores. Tese de Doutorado-Instituto de Física de Brasília, Universidade de Brasília, Brasília., 2009.

- [12] P. H. O. Neto. Dinâmica de fotogeração de Portadores de Carga em Polímeros Conjugados. Tese de Doutorado-Instituto de Física de Brasília, Brasília., 2009.
- [13] D. A. Prado. Fabricação de Uma Célula Solar a Partir do Polímero Pilo(N-Vinilcarbazol) PVK Dopado com Percolato de Lítio. Dissertação de Mestrado-Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.
- [14] G. M. A influência dos Processos de Fotoexcitação e Difusão na Dinâmica de Quasipartículas em Semicondutores Orgânicos. Tese de Doutorado-Instituto de Física de Brasília, Universidade de Brasília, Brasília., 2014.
- [15] P. H. O. Neto et al. Charge carrier untrapping by temperature effects in conjugated polymers. *Europhysics Letters*, p. 67006, 2009.
- [16] M. A. P. et al. Influence of bipolaron density on the transport properties of thermalized organic conductors. *Internation Journal of Qusntum Chemistry.*, p. 2540-2445, 2013.
- [17] A. Szabo et al. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. 1^a. ed. Mineola, New York, 1982.
- [18] M. S. Resende. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. 3^a ed., 2012.