

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Tese de Doutorado

**DINÂMICA DE FOTOGERAÇÃO DE
PORTADORES DE CARGA EM POLÍMEROS
CONJUGADOS**

PEDRO HENRIQUE DE OLIVEIRA NETO

ORIENTADOR:

GERALDO MAGELA E SILVA

Brasília, 02 de Abril de 2009

DINÂMICA DE FOTOGERAÇÃO DE PORTADORES DE CARGA EM POLÍMEROS CONJUGADOS

Por

Pedro Henrique de Oliveira Neto

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

Aprovada por:

Maria José Araújo de Sales

IQ-UnB

Marcos Antônio de Castro

UCB

Fernando Albuquerque de Oliveira

IF-UnB

Geraldo José da Silva

IF-UnB

Geraldo Magela e Silva

IF-UnB

Brasília,

Vanessa Carvalho de Andrade

Coordenador de Pós-Graduação

Instituto de Física

Universidade de Brasília

“O passado é história, o futuro é mistério, o hoje é uma dádiva. Por isso é chamado de presente!”

Mestre Oogway

Agradecimentos

Aos meus pais, Dagoberto Servulo de Oliveira e Maria Ângela Felamingo de Oliveira, sempre guiando meu caminho.

À Maria Inez Felamingo de Oliveira minha segunda mãe, que sempre me apoiou e aconselhou.

Aos meus irmãos Taygoara, Giuliana, Thelma e Silvia, mesmo distantes continuam próximos.

Ao professor e amigo Geraldo Magela, que em minha trajetória acadêmica me orientou e aconselhou.

Ao professor e amigo Ricardo Gargano, que além da orientação esteve sempre presente nos momentos de descontração.

Aos professores Victor Dodonov, Olavo Leopoldino e Antônio Carlos Pedroza por minha formação científica.

Ao amigo Wiliam Ferreira da Cunha, que me acompanhou nessa jornada.

À Mayara Simonelly pela compreensão, apoio e, principalmente, pelo carinho.

À todos os amigos, sem os quais eu não seria o mesmo. Em especial, à Daniela Andrade Raslan, que além da amizade foi responsável por grande parte da correção deste texto.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Neste trabalho investigamos a dinâmica dos portadores de carga em polímeros condutores. Especificamente, os mecanismos de fotogeração dos portadores de carga, bem como as transições entre estas quasi-partículas. Estudos dos efeitos de temperatura na dinâmica de fotogeração de portadores de carga livres, na dinâmica das transições de quasi-partículas em polímeros conjugados e na fotoexcitação em cadeias acopladas de condutores orgânicos são descritos. Para tanto, utilizamos uma versão estendida do modelo de Su, Schrieffer e Heeger onde foram incluídos efeitos de temperatura, interações entre cadeias e impurezas. Os efeitos térmicos são incluídos no modelo via equação de Langevin enquanto as interações entre cadeias e impurezas são incluídas por termos *tight-binding*. A metodologia adotada consistiu de uma abordagem semi-clássica, onde a parte eletrônica do problema é descrita pela equação de Schrödinger e a dinâmica da rede pela equação de Euler Lagrange, onde as partes eletrônicas e da rede evoluem acopladas. Efeitos térmicos na criação de portadores de carga livres são estudados e a independência do tempo de criação desses portadores com a temperatura é obtida. No estudo de transições entre quasi-partículas a transição de pólaron para um par de sólitons carregados é a energeticamente mais favorável em polímeros de simetria *trans*. Por fim, efeitos de interação entre cadeias mostram-se muito importantes na criação de quasi-partículas.

Abstract

In this work it was investigated the charge carrier dynamics of conducting polymers. Specifically, the charge carriers photocreation mechanism, as well as, the transitions between this quasi-particles were studied . Three main fronts were treated: photoexcitation, photoionization and termal effects. Specifically it was possible to study temperature effects on the dynamics of free charge carrier photogeneration, the quasi-particle transition and the photo-excitation in coupled chains of cis symmetry conjugated polymers. In order to do so, it was used an extended version of the model of Su, Schrieffer and Heeger. The model modifications were done to include interaction between chains, temperature effects and impurity perturbation. Thermal effects were included by means of a Langevin equation while interaction between chains and impurity perturbation were included via an empirical *tight binding* hamiltonian. The adopted methodology consists of a semi-classic procedure of evolving the electronic part of the problem through the Schrödinger equation and the lattice dynamics through an Euler Lagrange equation. It worths to mention that due to the nature of the system, electronic and lattice part were evolved together. As the main results there are the necessity of including thermal effects for the free charge carrier generation. A time independence in charge carrier creation time is also obtained with temperature. Through the transition study it was possible to understand that the transition from a polaron to a soliton pair is energetically more favorable in polymers with trans symmetry. The interchain effects are shown to be very important in quasi-particle creation.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Poliacetileno	3
1.2	Sólitons, pólarons e bipólarons	5
1.3	Aplicações	8
1.4	Objetivos	10
2	Modelamento Teórico	12
2.1	Evolução temporal	15
2.2	Inclusão da Temperatura	19
2.3	Estado inicial	20
3	Efeitos de Temperatura na Dinâmica de Fotogeração de Portadores de Carga Livres em Polímeros Condutores	22
3.1	O Problema	23
3.2	Resultados	25
3.3	Conclusões	33
4	Dinâmica das Transições de Quasi-Partículas em Polímeros Conjugados	34
4.1	O Problema	35
4.2	Resultados	37

4.3	Conclusões	44
5	Fotoexcitação em Cadeias Acopladas de <i>Trans</i>-Poliacetileno	46
5.1	O Problema	47
5.2	Resultados	48
5.3	Conclusões	55
6	Conclusões	57
	Apêndice A	63
A-1	Problema de Muitos Corpos	63
A-2	Princípio da Anti-Simetria	65
A-3	Determinantes de Slater	67
A-4	Segunda Quantização	68
	Apêndice B	75
	Referências Bibliográficas	104

Lista de Figuras

1.1	Representação esquemática do Poliacetileno em suas configurações <i>Trans</i> e <i>Cis</i>	3
1.2	Representação esquemática da mudança de fase no padrão de ligação dos sólitons e o nível característico no meio do gap.	5
1.3	Representação esquemática da mudança do tamanho de ligação dos pólarons e dos níveis característicos no interior do gap.	6
2.1	Representação esquemática das coordenadas de deslocamento relativo . .	12
3.1	Evolução temporal da densidade de carga $\bar{\rho}_n(t)$ para ambas cadeias. . . .	27
3.2	Evolução temporal do parâmetro de ordem \bar{y}_n da cadeia 2 a $250K$	29
3.3	Evolução temporal da densidade de carga da cadeia 1 para temperaturas de 150 K (a) e 0 K (b). Absorção em LUMO+1.	30
3.4	Evolução temporal dos níveis de energia próximos à banda de valência. Absorção em LUMO+1 a 150 T	32
4.1	Evolução temporal da densidade de carga. Cadeia de 100 sítios e condição de contorno de pontas fixas.	38
4.2	Evolução temporal do espectro. Cadeia de 100 sítios e condição de contorno de pontas fixas.	39
4.3	Evolução temporal do parâmetro de ordem. Cadeia de 100 sítios e condição de contorno periódica.	40

4.4	Evolução temporal do espectro energético. Cadeia de 100 sítios e condição de contorno periódicas.	41
4.5	Evolução temporal do espectro energético. Cadeia de 50 sítios e condição de pontas fixas.	43
4.6	Perfis do parâmetro de ordem. Cadeia de 50 sítios com condições de contorno de pontas fixas.	43
5.1	Evolução temporal das densidades de spin da cadeia 1(a) e 2(b). Redes de 100 sítios.	49
5.2	Evolução temporal do espectro de energia. Cadeia de 100 sítios.	51
5.3	Perfis do parâmetro de ordem. Cadeia de 200 sítios	52
5.4	Evolução temporal da densidade de spin. Cadeia de 50 sítios	53
5.5	Evolução temporal do espectro de energia. Cadeia de 50 sítios.	54
6.1	Sistema de coordenadas moleculares.	64

Capítulo 1

Introdução

Em 1976, Alan MacDiarmid, Hideki Shirakawa, Alan Heeger e seus colaboradores descobriram uma nova classe de polímeros. Uma forma dopada de poliacetileno gerava um material condutor em que a condutância podia ser sistematicamente incrementada, variando onze ordens de grandeza. Ou seja, passando de um isolante a um material de condutância metálica [1]. Tal descoberta iniciava uma nova área de pesquisa na fronteira entre a química e a matéria condensada. No contexto das macromoléculas, investigações acerca da importância das ligações π , das interações elétron-elétron e elétron-rede tornaram-se de extrema valia. Essa nova classe de polímeros propiciava o estudo sobre a transição de materiais isolantes para materiais com condução metálica, iniciado por Neville Mott e Philip Anderson [2,3]. Além disso, contribuía no estudo da instabilidade de metais em uma dimensão, ou ainda, na instabilidade de Peierls proposta inicialmente por Rudolph Peierls [4]. No entanto, o aspecto mais importante estava na descoberta em si que iniciava uma nova classe de condutores e semicondutores orgânicos. Além da aplicação industrial eminente, nascia um material com propriedades ópticas e mecânicas de um “plástico”, mas com condução metálica.

O conceito de macromolécula foi inicialmente proposto por Hermann Staudinger no início da década de 20. Suas idéias contrárias às idéias vigentes, confirmaram-

se e, em 1953, Staudinger foi agraciado com o Nobel em química. Em 1935, em um estudo de reações de polimerização pela *DuPont Company*, Wallace Carothers sintetizou pela primeira vez o nylon. A pesquisa mostrou o grande potencial industrial dos polímeros sintéticos que brevemente tornou-se realidade. Na década de 50, a síntese desses materiais foi impulsionada por Karl Ziegler e Giulio Natta que conjuntamente estudaram catalisadores no processo de sintetização de polímeros. Esses cientistas dividiram o Nobel de química em 1963. Outra grande contribuição na área de polímeros sintéticos foi dada por Paul Flory que, em 1953, publicou seu livro intitulado *Principles of Polymers Chemistry*. Por suas contribuições Flory recebeu o prêmio Nobel em 1974.

Os polímeros até a época estudados tinham a propriedade de serem tipicamente isolantes. Esta característica é devido ao fato desses compostos serem saturados, ou seja, todos os quatro elétrons de valência do carbono formarem ligações σ . Os polímeros conjugados possuem uma configuração eletrônica bem distinta. Nesses materiais, existe um elétron de valência desemparelhado — elétron π — para cada átomo de carbono. Isto é, existe uma ligação π por átomo de carbono da cadeia principal em que os orbitais desses átomos encontram-se em uma hibridização sp_2p_z . Em tais compostos, as fortes ligações atômicas dentro da rede, juntamente com a pouca correlação entre cadeias, geram uma delocalização dos elétrons π . Esta delocalização é responsável pelo transporte de carga em polímeros conjugados [5]. Como resultado, a estrutura eletrônica em polímeros condutores é determinada pela simetria da cadeia principal. Esta simetria é dada pelo número e tipo de átomos que se repetem pela rede como uma unidade (monômero). Tais polímeros podem exibir propriedades de transporte de carga análogas a um semiconductor ou a um condutor metálico.

1.1 Poliacetileno

O poliacetileno é um importante exemplo de um condutor orgânico. Em seu *Nobel*

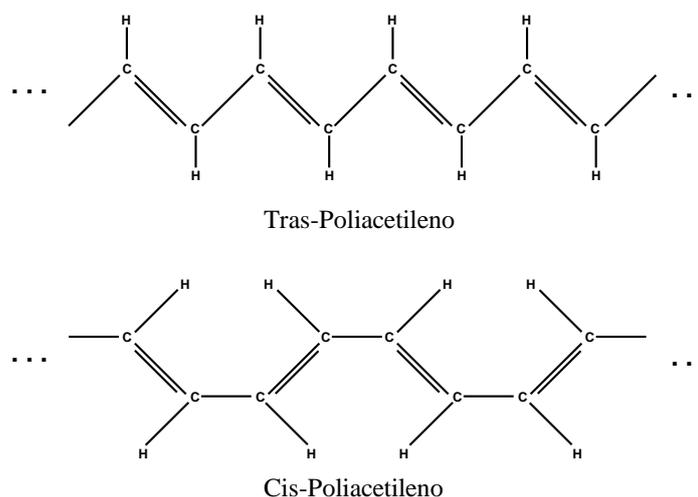


Figura 1.1: Representação esquemática do Poliacetileno em suas configurações *Trans* e *Cis*.

lecture em 1991, Bengt Rånby intitulou os polímeros condutores como a “quarta geração de materiais poliméricos” (“*fourth generation of polymeric materials*”). O poliacetileno foi primeiramente sintetizado por Shirakawa em 1974 iniciando, assim, essa geração de materiais. Sua condutividade elétrica pode ser variada passando de um isolante a um material com condutividade comparável a do cobre [1]. Essa variação de onze ordens de grandeza de uma propriedade física é notável para qualquer material.

O poliacetileno é o mais simples dos polímeros condutores. Constitui-se de monômeros de Carbono e Hidrogênio — CH — em um arranjo linear. Possui a característica de um acoplamento entre cadeias relativamente fraco, de sorte a formar um material flexível de alta impedância mecânica. Dos quatro elétrons de valência do carbono três encontram-se em orbitais de hibridização sp^2 . Dois destes elétrons

formam ligações σ com os carbonos adjacentes. O terceiro liga-se com o H formando o grupo CH . As ligações σ formam ângulos de 120° entre si definindo, assim, um plano. Existem dois tipos de arranjos possíveis para essas ligações, *trans* — $(CH)_x$ e *cis* — $(CH)_x$, com dois ou quatro monômeros por célula unitária respectivamente — ver figura 1.1. Em ambos isômeros, o elétron de valência restante ocupa o orbital $2p_z$ e encontra-se no plano perpendicular ao formado pelas três ligações σ .

Como é característico dos polímeros condutores, os elétrons π da cadeia carbônica principal são delocalizados. Em especial, no poliacetileno a banda de energia dos elétrons π quando semipreenchida possibilita a capacidade de condução metálica. Esse sistema é essencialmente unidimensional e condutores quasi-unidimensionais tendem a se distorcerem espontaneamente [4]. Tal fato causa um espaçamento periodicamente modulado dos átomos de carbono da cadeia principal. Quando a banda energética está semipreenchida, a tendência de quebra de simetria espontânea é particularmente forte. Essa distorção leva à formação de pares de carbono pela cadeia, à formação de dímeros. O equilíbrio entre a elevação da energia elástica, causada pela distorção da rede, e o decréscimo da energia eletrônica gera uma diferença característica entre comprimentos de ligações consecutivas de aproximadamente $0,04 \text{ \AA}$. A cadeia pode dimerizar-se de duas formas distintas ambas contendo mesma energia. Indexando os monômeros por $1, 2, 3, \dots$, representando a ligação mais curta por $=$ e a ligação mais longa por $—$ obtêm-se dois arranjos possíveis: $1 = 2 — 3 = 4 — 5 = 6$ ou $1 — 2 = 3 — 4 = 5 — 6$. Assim, é possível classificar os padrões de ligação em duas fases, A e B . Uma vez que todos os monômeros são equivalentes na simetria *trans* e a cadeia é muito longa, infere-se que as energias dessas fases são iguais. Isso equivale a uma dupla degenerescência do estado totalmente dimerizado do poliacetileno [6].

1.2 Sólitons, pólarons e bipólarons

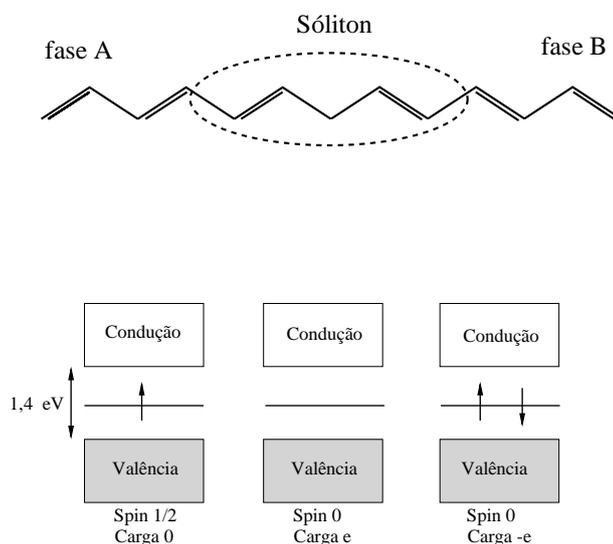


Figura 1.2: Representação esquemática da mudança de fase no padrão de ligação dos sólitons e o nível característico no meio do gap.

No início da década de 60 constatou-se que um semiconductor dimerizado submetido a uma excitação do tipo elétron-buraco poderia apresentar um novo tipo de resposta. Observou-se dois padrões de ligações distintos separados por uma parede de domínio, tal estrutura foi denominada “*misfits*” [7,8]. Inicialmente defendia-se que essa excitação não-linear localizava-se em poucos sítios. Todavia, em 1979, em trabalhos diferentes, Rice e Su, Schrieffer e Heeger [9, 10] verificaram que os *misfits* estendiam-se por dezenas de sítios e poderiam até ser tratados em um modelo contínuo. O tamanho dessa parede de domínio resulta em várias propriedades singulares. A variação da energia do sistema em relação ao movimento do centro da parede é muito pequena, da ordem das flutuações térmicas nesses materiais. Com isso, o defeito adquire a propriedade de propagar-se livremente pela rede. Este não seria o caso em *misfits* da ordem de um ou dois sítios, uma vez que a excitação

teria que vencer uma barreira maior movendo-se sítio a sítio [6]. Outra importante característica oriunda da grande extensão da parede de domínio é a pequena massa efetiva. Esta é da ordem da massa de um elétron, o que caracteriza uma partícula quântica.

Uma vez que a parede de domínio é uma estrutura não-linear que preserva seu perfil ao propagar-se, foi denominada de sóliton [10]. Tal definição fora questionada uma vez que um sóliton propriamente dito mantém o seu formato totalmente inalterado. A estrutura observada nos polímeros condutores preserva um perfil característico, mas, muitas vezes, distorcido. Entretanto, a natureza dessa parede de domínio é predominantemente a de um sóliton e a expressão, neste contexto, tornou-se usual e será adotada no presente trabalho.

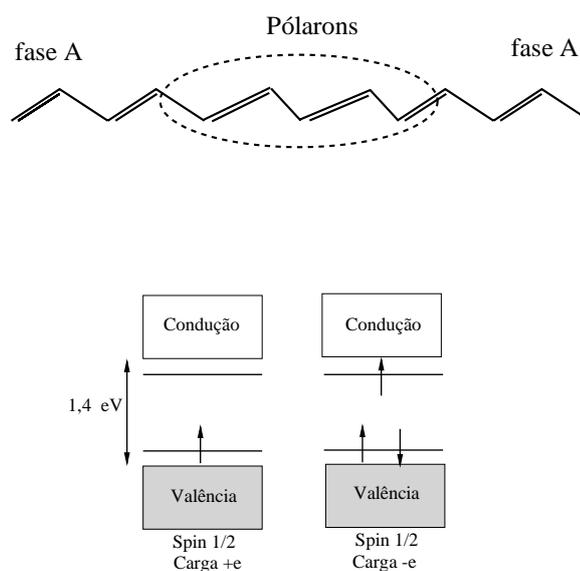


Figura 1.3: Representação esquemática da mudança do tamanho de ligação dos pólarons e dos níveis característicos no interior do gap.

Nos polímeros condutores, os sólitons caracterizam-se pela mudança no padrão de ligações da cadeia principal. Voltando ao exemplo do poliacetileno, o sóliton é um defeito na rede responsável pela mudança da fase *A* para a fase *B* e

vice-versa — ver figura 1.2. Essa quasi-partícula só pode ser criada ou destruída em pares, o que é uma característica de sólitons topológicos. No espectro energético um estado é formado no centro do gap e pode ser ocupado por até dois elétrons. No caso de um sólito neutro esse estado é ocupado por um único elétron desemparelhado. Como todos os outros elétrons do sistema estão emparelhados, o sólito neutro possui spin $1/2$. No caso em que o nível é desocupado ou ocupado por dois elétrons o sólito será carregado ($\pm e$) e não apresentará spin [6].

Em 1980, o primeiro modelo teórico que descreve os sólitons como sendo os portadores de carga em polímeros condutores foi proposto por Su, Schrieffer e Heeger [11] — modelo SSH. No trabalho, uma análise teórica do espectro de excitações é feita. A partir de um hamiltoniano modelo, o sólito é achado como solução decorrente da dupla degenerescência do estado totalmente dimerizado da cadeia. No mesmo ano, trabalhos experimentais com polipirrol, politiofeno e com o isômero *cis* do poliacetileno mostraram que os portadores de carga nesses polímeros não possuíam spin. Em janeiro de 1981 um trabalho teórico conjunto de Brazovskii e Kirova mostrou que excitações não-lineares, como os sólitons, não surgiam isoladamente nesses materiais. Essa impossibilidade é decorrente da não-degenerescência do estado fundamental em polímeros com a mesma simetria desses compostos. Assim, os portadores de carga em tais materiais não poderiam ser apenas um sólito, mas uma combinação de sólitons [12].

Considerando o conceito de quasi-partículas a interação entre a vibração da rede (fônons) e os elétrons, geraria uma quasi-partícula chamada de pólaron. Esta quasi-partícula é uma distorção na rede responsável pela polarização de uma região da cadeia. Um pólaron pode ser visto como um estado ligado de um sólito carregado com um sólito neutro, isto é, uma combinação de sólitons. Em tal estado, os níveis eletrônicos centrais hibridizam-se de sorte a formar dois outros níveis: um ligante e um antiligante [5]. No espectro energético, o pólaron caracteriza-se por níveis

de energia do interior do gap próximos às bandas de condução e valência. Esta quasi-partícula tem spin $1/2$, oriundo do sóliton neutro, com carga $\pm e$, oriunda do sóliton carregado — ver figura 1.3. É importante observar que em tal tipo de estrutura não há a mudança de fase característica do sóliton. Outro defeito estrutural portador de carga em polímeros condutores proveniente da interação entre elétrons e fônons é o bipolaron. Analogamente, esta quasi-partícula pode ser descrita como um estado ligado de um par de sólitons carregados, ou ainda, como um par de pólarons cujos sólitons neutros aniquilam-se. Sendo assim, o bipolaron pode apresentar carga elétrica de $\pm 2e$ sem spin. Assim, como no polaron, a hibridização dos níveis centrais ocorre, no entanto seu espectro energético difere-se do espectro do polaron pelo estreitamento mais acentuado dos níveis de energia centrais no interior do gap.

Diferentemente da descrição convencional, nos polímeros condutores defeitos na rede são os responsáveis pelo transporte de carga. Neste contexto, os sólitons, pólarons e bipolarons são os responsáveis pelas propriedades físicas nos condutores orgânicos. A formação e interação entre tais objetos é de grande interesse acadêmico, industrial e tecnológico.

1.3 Aplicações

Com o advento dos polímeros condutores a possibilidade de obter um material com propriedades mecânicas de um polímero aliadas às propriedades de um semicondutor ou de um condutor despertou grande interesse na comunidade científica. De 1977 a 1988 mais de 2000 artigos somente sobre o poliacetileno foram publicados. Atualmente os condutores orgânicos estão presentes em diversas áreas da tecnologia. A polianilina tem sido estudada como uma alternativa de material dissipador de carga na litografia. Este material combina alta condutividade com

facilidade no processamento. Tal fato levou a polianilina a ser o primeiro polímero condutor a ser utilizado nessa área [13]. Também devido ao grande controle no processo de crescimento da polianilina, este material vem sendo utilizado como nanofibras (diâmetro $< 100nm$). Estas nanofibras, em diferentes regimes de dopagem, apresentam-se como um semiconductor ou um condutor metálico. Tal fato possibilita a aplicação em nanodispositivos eletrônicos [14].

Os avanços na área de impressão possibilitaram a utilização de polímeros condutores em dispositivos plásticos eletrônicos como transistores, diodos, fotodiodos e LEDs (*Light Emitting Diode*). Um estudo sobre a mobilidade dos portadores de carga em transistores mostrou a viabilidade da utilização de condutores orgânicos neste tipo de dispositivo. Baseados em um composto de polifluoreno, o estudo mostrou a estabilidade operacional do composto em transistores de filme fino [15]. Os primeiros dispositivos plástico-eletrônicos já têm aplicações comerciais e vêm atraindo grande interesse da comunidade científica [16]. Os polímeros condutores detêm a característica de um valor entre bandas de energia de 1 a 3 eV. Este fato torna-os, a priori, interessantes do ponto de vista da fotônica. Praticamente todos os fenômenos ópticos importantes nessa área encontrados nos condutores inorgânicos convencionais já foram reproduzidos por um polímero condutor [5]. A literatura acerca dos embasamentos teóricos e industriais de dispositivos ópticos eletrônicos e aplicações em geral é vasta. Atualmente, os polímeros condutores têm aplicações comerciais em *displays* de cristal líquido onde já define-se o termo LEP, *Light Emitting polymers* [17, 18]. Em outras áreas, os sensores químicos eletrônicos e bioquímicos baseados em polímeros condutores têm despertado atenção [19, 20]. De maneira geral, o estudo de materiais orgânicos condutores têm atraído interesse tanto na área científica quanto na área tecnológica e industrial.

1.4 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho é a investigação da dinâmica dos portadores de carga em polímeros conjugados. Mais especificamente o estudo dos processos de formação e interação destes objetos. Tal estudo desenvolveu-se em três frentes principais, a saber. Na primeira, aspectos relacionados à fotoexcitação; na segunda, aspectos relacionados à fotoionização; e na terceira, aspectos relacionados aos efeitos de temperatura. Para tanto utilizamos uma extensão do modelo SSH onde são adicionados termos referentes às impurezas, interações entre cadeias, além da presença de efeitos de temperatura.

Como o valor de energia entre as bandas de condução e valência da maioria dos compostos condutores orgânicos situa-se entre 1 e 3 eV, estes materiais são tipicamente fotoluminescentes. Ainda, no que diz respeito a desempenho, os efeitos da temperatura são de extrema importância para dispositivos óptico-eletrônicos. Assim, é objetivo deste trabalho o estudo acerca dos mecanismos de fotogeração de portadores de carga livres e a dependência desse fenômeno com a temperatura.

A dinâmica de formação dos portadores de carga em polímeros conjugados é fundamental para a descrição destes materiais. Como mencionado, os portadores de carga nestes materiais são usualmente quasi-partículas como pólarons, sólitons e bipólarons. Assim, o estudo da transição entre tais partículas é de grande interesse. É objetivo deste trabalho o estudo das transições de quasi-partículas em polímeros com simetria *trans*. Especificamente a transição de pólarons quando o sistema é submetido à ionização de um elétron.

Ainda no que concerne aos mecanismos de geração dos portadores de carga, as interações entre cadeias e a influência do tamanho da rede em polímeros conjugados são considerados. Portanto, é objetivo também o estudo da dinâmica de fotogeração dos portadores de carga em cadeias acopladas de polímeros conjugados. Mais especificamente, a geração de quasi-partículas em sistemas acoplados de

polímeros de simetria *trans*.

Capítulo 2

Modelamento Teórico

Um tratamento teórico completo dos polímeros conjugados é impraticável. Isso deve-se ao fato de tal sistema apresentar muitos graus de liberdade. Em uma abordagem completa seria necessário levar em consideração complicadas interações dentro e fora da cadeia, além de fenômenos não-lineares inerentes ao problema. No entanto, o comprimento de correlação característico no sistema é muito maior que a constante de rede. Assim, os fenômenos localizados praticamente não afetam a energia de excitação do sistema. Além disso, uma dedução de primeiros princípios das interações efetivas é muito difícil.

Para a descrição do modelo a ser adotado, considere o sistema representado

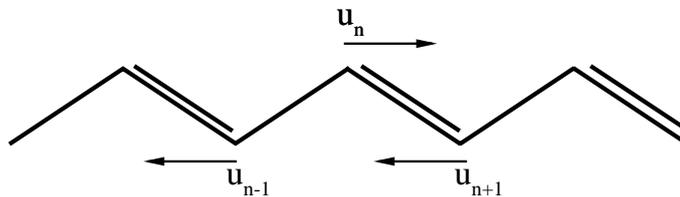


Figura 2.1: Representação esquemática das coordenadas de deslocamento relativo

na figura 2.1. Nesta, u_n representa o deslocamento do n -ésimo grupo CH em relação à cadeia totalmente não-dimerizada. Assume-se que os orbitais eletrônicos dos sítios vizinhos são fracamente superpostos e portanto a aproximação de *tight-binding* é válida. O hamiltoniano do sistema (do tipo SSH) é dado por:

$$H^{SSH} = H_\pi + H_{\pi\text{-rede}} + H_{\text{rede}}. \quad (2.1)$$

Ou seja, para a descrição do sistema são considerados apenas os elétrons π (H_π), as interações elétron-fônon ($H_{\pi\text{-rede}}$) e os fônons (H_{rede}). Nesse modelamento assume-se a unidimensionalidade, com isso os graus de liberdade do problema são reduzidos e a coordenada u_n é suficiente para descrever o sistema. Assume-se também a aproximação de primeiros vizinhos, ou seja, apenas as interações de sítios adjacentes serão levadas em consideração. Assim,

$$H_\pi = -t_0 \sum_{n,s} (C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s}). \quad (2.2)$$

Este hamiltoniano é escrito em segunda quantização onde n indexa os sítios e $C_{n,s}$ e $C_{n,s}^\dagger$ são, respectivamente, os operadores de aniquilação e criação de um elétron π com spin s . Neste contexto, H_π descreve a transferência dos elétrons π pela rede, em que t_0 representa a amplitude de probabilidade dessa transferência quando os grupos CH estão igualmente espaçados pela rede — cadeias totalmente não-dimerizada.

A interação entre elétrons e a rede é dada por

$$H_{\pi\text{-rede}} = \alpha \sum_{n,s} (u_{n+1} - u_n) (C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s}), \quad (2.3)$$

onde o termo linear em u_n é dominante em sistemas pouco interagentes. No sistema, a média do módulo da coordenada u_n ($\langle |u_n| \rangle$) é aproximadamente $0,04\text{\AA}$. Quando comparada ao espaçamento da rede, que é da ordem de $1,22\text{\AA}$, a aproximação linear para o acoplamento elétron-fônon é justificada. Os termos de ordem mais alta de $u_{n+1} - u_n$ levariam apenas a uma renormalização da constante α .

Na descrição da rede uma aproximação harmônica é assumida. Assim, o hamiltoniano é dado por

$$H_{\text{rede}} = \sum_n \frac{p_n^2}{2M} + \frac{K}{2} \sum_n (u_{n+1} - u_n)^2, \quad (2.4)$$

em que M é a massa do grupo CH , p_n o momento conjugado de u_n e K a constante harmônica. O primeiro termo do hamiltoniano representa a energia cinética dos sítios. O segundo termo representa a energia potencial elástica da rede e justifica-se em sistemas onde a variação da posição de equilíbrio é pequena.

É importante notar que o formalismo até aqui adotado refere-se ao poliacetileno em sua simetria *trans*. No entanto, tal modelo pode ser facilmente estendido para outros polímeros. O *cis*-poliacetileno, o politiofeno, a polianilina, assim como outros polímeros conjugados possuem as mesmas características fundamentais do *trans*-poliacetileno. Tais materiais diferem em aspectos que podem ser ajustados a partir das constantes α , M , t_0 e K . Outra correção necessária é em relação à simetria do sistema. Pelo hamiltoniano total o termo de transferência (ou integral de *Hopping*) assume a forma $t_{n+1,n} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)$. Este representa a amplitude de probabilidade de encontrar o n -ésimo elétron π no sítio $n + 1$. Para o modelo abranger polímeros com diferentes configurações de rede uma quebra de simetria deve ser adicionada a essa amplitude. Assim,

$$t_{n+1,n} = (1 + (-1)^n \delta_0) t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n), \quad (2.5)$$

onde δ_0 é o termo de quebra de simetria de Brazovskii-Kirova [12]. É importante ressaltar que o valor de δ_0 deve ser pequeno quando comparado à t_0 . Por exemplo assume-se $\delta_0 = 0,05$ para o poliacetileno na configuração *cis*.

A condutividade dos polímeros condutores é drasticamente modificada com a morfologia do sistema. Uma orientação das fibras constituintes do poliacetileno, por exemplo, é fundamental para a condução [21]. Nesse contexto o estudo de mais de uma cadeia bem como dos efeitos das interações entre redes é de grande

interesse. Utilizando-se um formalismo análogo ao até então proposto, pode-se expandir o modelo por um hamiltoniano de interação. O sistema pode ser expresso pelo hamiltoniano

$$H = H_j^{SSH} + H_j^{Int}, \quad (2.6)$$

em que j indexa as cadeias e H_j^{Int} expressa a interação da cadeia j com as vizinhas. Nesse acoplamento também será introduzida uma perturbação devida à presença de impurezas. Assim,

$$\begin{aligned} H_j^{int} &= - \sum_s \sum_{n=p}^q t_{\perp} (C_{j,n,s}^{\dagger} C_{j+1,n,s} + C_{j+1,n,s}^{\dagger} C_{j,n,s}) \\ &+ \sum_s V (C_{j,m,s}^{\dagger} C_{j,m,s} + C_{j,m+1,s}^{\dagger} C_{j,m+1,s}), \end{aligned} \quad (2.7)$$

onde o último somatório representa a perturbação de uma impureza situada na cadeia j entre os sítios m e $m + 1$; o parâmetro V representa a intensidade da perturbação; e a integral de transferência entre sítios do mesmo índice em cadeias distintas é dada por t_{\perp} . Observe que para simular mais de uma impureza basta adicionar outros termos semelhantes ao último somatório em (2.7). Note, também, que o modelo permite controlar a extensão do acoplamento, ou seja, a interação limita-se entre os sítios p e q .

2.1 Evolução temporal

O modelamento proposto permite a descrição de cadeias de polímeros condutores. Para tal, um tratamento acerca da dinâmica da rede deve ser desenvolvido. Pelo teorema de Ehrenfest sabe-se que os valores esperados das variáveis conjugadas obedecem às equações clássicas de movimento. No limite de massa iônica grande, a configuração do sistema difere-se pouco em relação à média. Sendo assim, um tratamento clássico fornece uma aproximação válida para a dinâmica da rede [14].

As equações de movimento derivadas diretamente de H são geralmente muito complexas, nesse sentido, um tratamento numérico é desenvolvido.

A evolução temporal do sistema é dada pela solução conjunta das equações de Euler-Lagrange e da equação de Schrödinger. Em resumo, conhecendo um estado inicial utiliza-se a equação de Schrödinger dependente do tempo para evoluir as funções de onda, ou seja, a parte eletrônica. A dinâmica das posições dos sítios será feita a partir das equações de Euler-Lagrange. Obviamente o estado eletrônico depende fortemente das posições dos sítios o que gera o acoplamento entre as equações do sistema.

Conhecendo-se as posições dos sítios, deve-se determinar a solução eletrônica. Para tanto, a equação de Schrödinger deve ser satisfeita. Considere a parte eletrônica do hamiltoniano:

$$H_{ele} = \sum_n [t_{n+1,n} C_{n+1}^\dagger C_n + t_{n+1,n}^* C_n^\dagger C_{n+1}]. \quad (2.8)$$

Os índices referentes às cadeias e ao spin foram omitidos para a melhor visualização do método. Escreve-se C_n^\dagger e C_n em função de operadores de criação (a^\dagger) e destruição (a) de sorte que o hamiltoniano assuma uma forma diagonal,

$$H_{ele} = \sum_k' E_k a_k^\dagger a_k, \quad (2.9)$$

onde E_k são as autoenergias. Nessa representação, o índice k denota os orbitais existentes no determinante de Slater. Assim, o apóstrofe indica que o somatório será feito sobre os estados ocupados pelo sistema. Os operadores assumem a forma

$$C_n^\dagger = \sum_k A_{n,k}^* a_k^\dagger \quad \text{e} \quad C_n = \sum_k A_{n,k} a_k, \quad (2.10)$$

em que os coeficientes da expansão devem satisfazer a

$$t_{n,n-1} A_{n-1,k} + t_{n,n+1} A_{n+1,k} = E_k A_{n,k}. \quad (2.11)$$

A condição 2.11 gera um problema de auto-valores e auto-vetores cuja solução fornecerá os coeficientes da expansão 2.10. Com isso, conhecendo-se um conjunto de posições iniciais $\{u_n\}$ em um dado tempo τ , obtém-se as funções de onda neste tempo $\{|\phi_k(\tau)\rangle\}$ que servirá de base para a obtenção de $\{|\psi_k(t)\rangle\}$. Para a evolução, considere um conjunto completo de soluções de um estado eletrônico k em um tempo qualquer dado por $\{|\psi_k(t)\rangle\}$. A equação de Schrödinger dependente do tempo é escrita como

$$i\hbar \frac{\partial |\psi_k(t)\rangle}{\partial t} = H |\psi_k(t)\rangle, \quad (2.12)$$

em que a evolução temporal é dada por

$$|\psi_k(t + dt)\rangle = e^{-\frac{i}{\hbar} H_e(t) dt} |\psi_k(t)\rangle. \quad (2.13)$$

É possível expandir a função de onda arbitrária na base dos autoestados do hamiltoniano eletrônico, $\{|\phi_k(\tau)\rangle\}$, obtendo

$$|\psi_k(t)\rangle = \sum_l D_{kl} |\phi_l(\tau)\rangle, \quad (2.14)$$

onde os coeficientes da expansão são dados pelo produto $\langle \phi_l(\tau) | \psi_k(t) \rangle$. Pela substituição da equação 2.14 na equação 2.13 e explicitando os coeficientes, obtemos

$$|\psi_k(n, t + dt)\rangle = \sum_l \left[\sum_m \langle \phi_l(m, t) | \psi_k(m, t) \rangle \right] e^{-\frac{i}{\hbar} \varepsilon_l dt} |\phi_l(n, t)\rangle, \quad (2.15)$$

em que ε_l são os autovalores de $|\phi_l(\tau)\rangle$. Assim, sabendo as posições dos sítios em um tempo τ pode-se, a partir da equação 2.15, obter-se as funções de onda no tempo $\tau + dt$.

Para a evolução temporal da rede, considere as equações de Euler-Lagrange,

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{u}_n} \right) - \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial u_n} = 0, \quad (2.16)$$

em que $\langle L \rangle$ é o valor esperado da lagrangeana. Neste contexto,

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \sum_n \frac{M}{2} \dot{u}_n^2 - \sum_n \frac{K}{2} (u_{n+1} - u_n)^2 \\ &+ \sum_n [(1 + (-1)^n \delta_0) t_0 - \alpha (u_{n+1} - u_n)] (B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*), \end{aligned} \quad (2.17)$$

em que

$$B_{n,n+1} \equiv \sum_k' \langle \psi_k(n, t) | \psi_k(n+1, t) \rangle. \quad (2.18)$$

Note que a equação 2.18 acopla a solução eletrônica com a dinâmica da rede. Substituindo a equação 2.17 na equação 2.16 obtém-se

$$M\ddot{u}_n = F_n(t), \quad (2.19)$$

em que

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

Utilizando-se uma discretização do tempo é possível obter a evolução temporal das posições dos sítios, ou seja,

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

e

$$\begin{aligned} \dot{u}_n(t + dt) &= \dot{u}_n(t) + \ddot{u}_n(t)dt \\ &= \dot{u}_n(t) + \frac{F_n(t)}{M}dt. \end{aligned} \quad (2.22)$$

Vale ressaltar que essa discretização consiste em um método de Euler de primeira ordem. Em resumo, conhecendo-se o conjunto de estados $\{|\psi_k(t)\rangle\}$ em um determinado tempo τ , obtém-se os estados do tempo seguinte $\{|\psi_k(\tau + dt)\rangle\}$ por (2.15). Observe que para tanto é necessário determinar as auto-energias ε_l e os auto-estados $|\phi_l(\tau)\rangle$ do hamiltoniano eletrônico em cada iteração. As posições dos sítios evoluem no tempo pelas equações 2.21 e 2.22 resolvendo, assim, o problema dinâmico.

2.2 Inclusão da Temperatura

Os polímeros condutores, como já dito, são compostos largamente utilizados em dispositivos eletrônicos. Nesse sentido, os efeitos térmicos são de grande importância no que concerne a desempenho e fenômenos físicos inerentes a esta grandeza. A metodologia utilizada para levar em consideração os efeitos de temperatura parte de uma abordagem fenomenológica. Em uma visão simplificada, o modelo SSH descreve a rede como massas contendo um elétron π ligadas por molas. Logo, é possível impor ao sistema uma perturbação estocástica a cada massa. Assim, simula-se a agitação térmica de cada sítio. Para manter o equilíbrio térmico, uma força de arrasto é imposta ao sistema. Portanto, para a efetiva implementação da temperatura modifica-se a equação 2.19 de sorte a essa assumir a forma,

$$M\ddot{u} = -\Gamma\dot{u}_n + \zeta(t) + F_n(t) \equiv \tilde{F}_n(t), \quad (2.23)$$

em que $\zeta(t)$ um ruído estocástico branco e Γ uma constante de amortecimento em um modelo de viscosidade do tipo Stokes. É importante ressaltar que a equação 2.23 é uma equação de Langevin [22]. Por ser um ruído branco, a média temporal de ζ é nula ($\langle\zeta(t)\rangle = 0$) e a correlação temporal entre $\zeta(t)$ e $\zeta(t')$ é infinitamente pequena. Portanto, $\langle\zeta(t)\zeta(t')\rangle = \beta\delta(t-t')$. As grandezas $\zeta(t)$ e Γ relacionam-se com a temperatura pelo teorema da flutuação dissipação

$$\langle\zeta(t)\zeta(t')\rangle = 2m\Gamma K_B T \delta(t-t'), \quad (2.24)$$

em que K_B é a constante de Boltzmann, $\delta(t-t')$ é o delta de Dirac e $\beta = 2\Gamma M K_B T^{-1}$.

¹De fato esse tipo de abordagem é utilizada em circuitos elétricos do tipo RL na presença de temperatura, como por exemplo, o “Ruído Eletrônico de Johnson-Nyquist” ou “Ruído Térmico” [23]

2.3 Estado inicial

Para a evolução temporal de qualquer sistema é necessário conhecer seu estado inicial. No problema proposto, este estado inicial é dado pelas posições dos sítios e por $\{|\psi_k(0)\rangle\}$. No entanto, sabe-se que os valores do espaçamento entre sítios é modificado com o tamanho da cadeia, tipo de polímero, presença de impurezas, entre outros fatores. Tal fato torna inviável a obtenção experimental de um estado inicial. Entretanto, a partir de um método iterativo é possível determinar as posições iniciais dos sítios levando-se em consideração os graus de liberdade tanto dos elétrons quanto da rede. Para tanto, considere uma coordenada de deslocamento relativo entre as posições dos sítios $y_n = u_{n+1} - u_n$. Como se procura um estado estacionário, tem-se que $du_n/dt = 0$. O valor esperado da lagrangeana assumirá a forma

$$\langle L \rangle = - \sum_n \frac{K}{2} y_n^2 + \sum_{n,s} (t_0 - \alpha y_n) (B_{n+1,n} + B_{n+1,n}^*). \quad (2.25)$$

Nesse caso, as equações de Euler-Lagrange reduzem-se a

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial y_n} = 0, \quad (2.26)$$

o que implica

$$y_n = -\frac{\alpha}{K} (B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*). \quad (2.27)$$

Observe que é necessário obedecer à condição

$$\sum_n y_n = 0 \quad (2.28)$$

se condições de contorno periódicas forem consideradas. Para garantir esta condição é necessária a adição de um termo constante a (2.27), isto é,

$$y_n = -\frac{\alpha}{K} (B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*) + \frac{\alpha}{NK} \left[\sum_n (B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*) \right]. \quad (2.29)$$

A metodologia consiste em montar o hamiltoniano a partir de um conjunto qualquer de posições $\{y_n\}$ resolver a equação de Schrödinger independente do tempo e pela equação 2.29 obter as novas coordenadas $\{y_n\}$. A repetição desse processo habitualmente converge para um estado inicial auto-consistente sempre que o conjunto inicial $\{y_n\}$ estiver próximo a uma solução.

Capítulo 3

Efeitos de Temperatura na Dinâmica de Fotogeração de Portadores de Carga Livres em Polímeros Condutores

Os polímeros conjugados possuem um valor do gap entre bandas — da ordem de $2eV$ — característicos de um material fotoluminescente. Além disso, em dispositivos ópticos-eletrônicos aspectos relacionados à temperatura são fundamentais quando leva-se em consideração a performance. Assim, o estudo acerca dos mecanismos de fotogeração de portadores de carga livres e a dependência desse fenômeno com a temperatura é realizado. Para tanto desenvolvemos simulações referentes ao caso de duas cadeias paralelas pouco interagentes de um polímero conjugado. Tais simulações consistem na ionização de um elétron de uma cadeia e sua eventual absorção pela outra cadeia. Considerou-se diferentes valores de temperatura, assim como, diferentes níveis de absorção. Observamos que quando o elétron é absorvido no primeiro estado excitado ambas cadeias relaxam formando um pólaron livre. Para absorções em estados mais elevados, observou-se a formação de um estado ligado

de dois meios-pólarons. Tal estado dissocia-se espontaneamente por recombinação monomolecular formando um pólaron livre. O tempo de resposta do sistema concorda com resultados experimentais e as perturbações térmicas provém a quebra de simetria necessária à formação dos portadores de carga. No caso apresentado concluímos-se que os efeitos de temperatura são de fundamental importância para o mecanismo de fotogeração. Também, os dados gerados sugerem fortemente que o tempo de criação dos portadores de carga é independente da temperatura. Esta independência é também observada experimentalmente.

3.1 O Problema

Inicialmente, o modelo de éxcitons, no qual a recombinação de quasi-partículas era a responsável pela geração de portadores de carga [24–27], concorria com evidências experimentais onde pólarons seriam criados diretamente, sem recombinações [28, 29]. Utilizando uma sonda de absorção fotoinduzida (*ultrafast* — $t > 100$ fs — *time-resolved photoinduced absorption probe*) via técnica de modos vibracionais infravermelho (*infrared active vibrational mode* — *IRAV*) juntamente com medidas de transiente de fotocondutividade ($t > 100$ ps) em amostras altamente ordenadas de poli(p-fenileno venileno) (PPV) Cesare *et. al.* sugerem a criação direta de pólarons livres [30]. Além disso, a dinâmica dessas quasi-partículas seria governada por recombinações monomoleculares e bimoleculares, sendo a segunda delas dominante. Em um trabalho teórico de fotogeração de portadores de carga em cadeias isoladas, Meng *et. al.* [31] sugerem dois tipos de resposta. Na primeira delas o sistema relaxa em um estado misto de duas estruturas sem carga livre. Este estado misto é constituído de um pólaron-éxciton (quasi-partícula de carga nula caracterizada por uma distorção na rede análoga à do pólaron [6]) e um estado ligado de dois pólarons — um positivo e um negativo. Outro recente trabalho teórico de

An *et. al.* [32] sugere resultados similares para o caso de um par de cadeias acopladas. Esses dois últimos resultados claramente implicam ausência de portadores de carga livres como seria o esperado experimentalmente [30]. Utilizando uma técnica de sonda pulsada (*pump-probe technique*) com resolução de medida menor que 25 fs em amostras isoladas de poli(9,9-diotifluoreno) (PFO), Virgili *et. al.* [33] sugerem que portadores de carga livres são criados a partir de fotoexcitações dos estados excitados mais elevados e não estruturas neutras como é sugerido por Meng *et. al.* e An *et.al* [31, 32]. Estes resultados evidenciam que a fotogeração de portadores, usualmente atribuída ao decaimento de éxcitons intra-cadeia, não está totalmente esclarecida. A contribuição das excitações dos primeiros estados excitados e a distinção dos fenômenos intra e inter-cadeias devem ser investigadas.

Outro aspecto controverso está relacionado à dependência da temperatura na criação dos portadores de carga. Primeiramente, o modelo proposto para cristais (modelo Onsager) considera que as fotoexcitações são extremamente localizadas. Com isso surgem pares de estados ligados de elétrons e buracos também localizados. A perturbação gerada pela fotoexcitação provê o surgimento de fônons espalhados pela rede. Esses fônons dissociam os estados ligados, gerando assim, os portadores de carga. Este modelo é também aplicado à polímeros conjugados e prediz uma forte dependência da temperatura no processo de criação das quasi-partículas [34, 35]. Todavia existem fortes evidências experimentais sugerindo que a criação de portadores de carga em polímeros conjugados é independente da temperatura [36].

Neste capítulo apresentamos as simulações numéricas referentes ao caso de duas cadeias paralelas sujeitas à fotoionização de um elétron. Para tanto, utilizamos o método apresentado no capítulo 2 incluindo efeitos de interação entre cadeias. Em todos os casos o elétron fotoionizado foi retirado do último orbital molecular ocupado. Este elétron é absorvido pela outra cadeia em diferentes orbitais moleculares não ocupados. Esta situação figura a transferência de carga (e) inter-cadeias. Si-

mulações de absorção no primeiro, segundo e terceiro orbital molecular não ocupado foram feitas. Ainda, diferentes valores de temperatura são simulados. Os resultados obtidos mostram que, dependendo da temperatura, o sistema relaxa em duas configurações distintas. Para o primeiro estado excitado, observa-se a formação direta de um pólaron livre em ambas cadeias. No caso de absorção em estados mais elevados, o sistema inicialmente apresenta-se em um estado ligado de dois meio-pólarons. Este estado, na presença de temperatura, dissocia-se espontaneamente formando um pólaron livre. O tempo de resposta do sistema concorda razoavelmente com resultados experimentais. Outro importante resultado obtido associado à temperatura é que a presença de efeitos térmicos mostrou-se fundamental para a formação do pólaron principalmente no que concerne ao tempo de resposta do sistema. No entanto, uma vez inseridos os efeitos térmicos, o aumento da temperatura praticamente não modifica o tempo de resposta do sistema. Tal fato reforça a tese de que o tempo necessário a fotogeração dos portadores de carga é independente da temperatura.

3.2 Resultados

Todas as simulações foram feitas para cadeias de 100 sítios com condições de contorno periódicas. A fotoionização do elétron foi simulada em todos os casos partindo do último orbital molecular ocupado (HOMO — *highest occupied molecular orbital*), sendo o elétron absorvido no primeiro orbital molecular não ocupado (LUMO — *lowest unoccupied molecular orbital*) podendo também ocupar LUMO+1 e LUMO+2. Todas as fotoionizações foram impostas em $6fs$ sendo o elétron transferido da cadeia 2 para a cadeia 1. Apresentamos os resultados referentes às temperaturas de $0K$, $150K$ e $250K$. Apresentaremos os valores de densidade de carga, padrão de ligação e espectro de energia. Para uma melhor análise dos resultados

obtidos consideramos os parâmetros de ordem \bar{y}_i e $\bar{\rho}_i$ definidos como

$$\bar{y}_i = (-1)^i \frac{(-y_{i-1} + 2y_i - y_{i+1})}{4} \quad (3.1)$$

e

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

em que $\rho_n(n, t) = e \sum_{k,s} \langle \psi(n, t) | \psi(n, t) \rangle$.

Os parâmetros utilizados foram escolhidos para simular uma cadeia de poliacetileno na configuração *cis* [6] ou seja: $t_0 = 2,5eV$, $M = 1349,14eV \times fs^2/\text{Å}^2$, $K = 21eV\text{Å}^{-2}$, $\delta_0 = 0,05$ e $\alpha = 4,1eV\text{Å}^{-1}$. Esses valores são os mesmos adotados em [31, 32, 37, 38] e espera-se que os resultados obtidos sejam válidos para outros polímeros conjugados. Os valores usualmente utilizados para a integral de transferência entre moléculas acopladas são maiores que $0.075eV$ [32, 39]. Como a intenção do trabalho é estudar cadeias paralelas fracamente interagentes utilizou-se $t_{\perp} = 1,0 \times 10^{-6} eV$.

A figura 3.1 mostra a evolução temporal da densidade de carga das cadeias 1 e 2 sobrepostas nos mesmos eixos para melhor comparação dos resultados. O gráfico apresenta os dados referentes ao caso de temperatura $T = 0K$, isto é, sem efeitos térmicos. Inicialmente observa-se a troca de carga e em seqüência nenhuma perturbação por aproximadamente $420fs$. É sabido que esse tipo de excitação gera uma deformação da rede quase instantaneamente — aproximadamente $80fs$ — acompanhada pela deformação da densidade de carga [40]. Na simulação apresentada apenas uma deformação da rede é observada, porém sem resposta na densidade de carga. Um comportamento semelhante é observado nos trabalhos de An *et. al.* [31] onde o tempo de resposta do sistema varia com o tamanho da cadeia. Após este estado transiente observa-se a formação de um pólaron positivo ($+e$) na cadeia 1 e, simetricamente, um pólaron negativo ($-e$) na cadeia 2. Como pode ser visto pela figura 3.1 os pólarons encontram-se em cadeias distintas. É sabido que pares de pólarons livres não se formam em cadeias fortemente acopladas [32]. Isso se deve ao

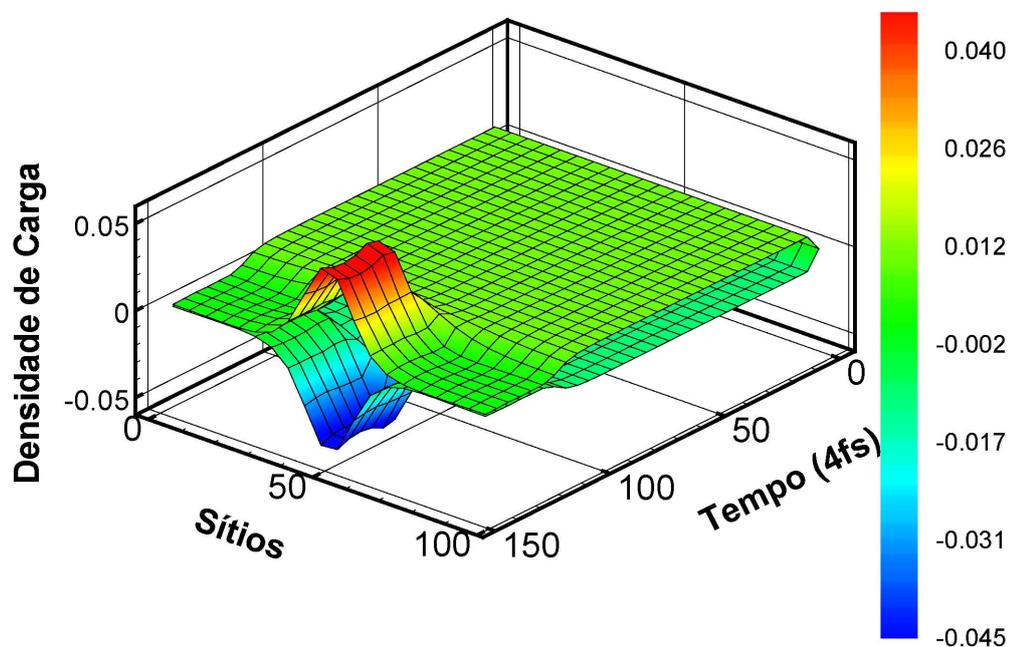


Figura 3.1: Evolução temporal da densidade de carga $\bar{\rho}_n(t)$ para ambas cadeias.

fato do forte acoplamento conduzir a uma excitação simultânea de ambas cadeias quando submetidas à fotoexcitação. Especificamente, a transferência de carga necessária à formação dos portadores de carga não ocorre. Assim, o sistema permanece em um estado neutro fortemente acoplado. A discrepância no tempo de resposta observado é atribuída à grande simetria imposta ao sistema. Uma vez que não existem impurezas e foram adotadas condições de contorno periódicas não há posição preferencial para o acúmulo de carga e conseqüente formação do pólaron.

Na figura 3.2 temos a evolução temporal do parâmetro de ordem \bar{y}_n da cadeia 2 submetida a $250K$ de temperatura. Nesse caso observa-se que a rede relaxa rapidamente formando um pólaron característico. O tempo de resposta do sistema

é menor que $100fs$, tempo análogo ao de criação de sólitons em compostos de simetria *trans* como o trans-poliacetileno [6]. Um resultado semelhante foi observado para a cadeia 1 sendo o pólaron emergente de carga negativa. É possível notar as perturbações térmicas por toda a cadeia. Esse fenômeno provê ao pólaron um movimento aleatório que pode ser observado por toda a simulação. Diferentemente do caso anterior o tempo de resposta do sistema é razoavelmente próximo ao esperado experimentalmente. Nesse caso os efeitos térmicos forneceram a quebra de simetria necessária à formação do portador de carga. Simulações análogas a essa foram feitas com diferentes valores de temperatura e observou-se que o tempo de resposta do sistema permanece praticamente inalterado. Em uma análise mais detalhada nota-se que o sistema responde $20fs$ mais rapidamente à $250K$ do que à $50K$. Este fato reforça a tese de que o tempo de fotogeração de portadores de carga em polímeros conjugados é independente da temperatura. Nesse sentido os resultados apresentados aqui concordam com os obtidos experimentalmente. Isso porque a maioria dos experimentos da área são feitos em um intervalo de tempo maior que $20fs$ e uma variação de temperatura menor que $100K$.

A evolução temporal da densidade de carga da cadeia 1 para absorção em LUMO+1 à $0 K$ (direita) e $150 K$ (esquerda) está representada na figura 3.3. É possível observar que em ambas situações existe a formação de duas estruturas. Em uma avaliação detalhada nota-se que essas estruturas detêm a metade da carga e metade da deformação de rede de um pólaron. No caso de ausência de temperatura, ambas estruturas permanecem por todo o tempo simulado — figura 3.3 (b). Por outro lado, na presença de perturbações térmicas ocorre a combinação dessas duas metades de pólaron em aproximadamente $150fs$ onde observa-se a densidade de carga de um pólaron característico — figura 3.3 (a). A combinação de duas quasi-partículas carregadas em uma mesma molécula é usualmente chamada de recombinação monomolecular. Note-se na cadeia 2 a formação de um pólaron de carga $-e$ analogamente

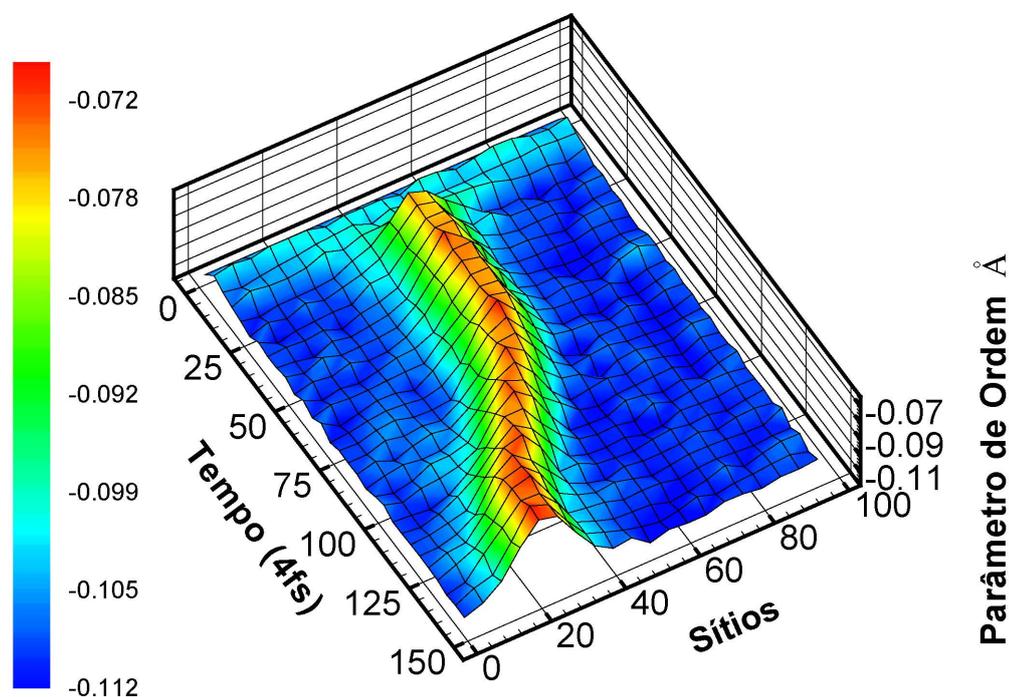


Figura 3.2: Evolução temporal do parâmetro de ordem \bar{y}_n da cadeia 2 a 250K.

aos casos anteriores. Esse tipo de resposta é atribuída à fraca interação entre cadeias uma vez que um acoplamento geraria um estado ligado. Como proposto por Cesare *et. al.* [30] esta configuração de portadores de carga livres em moléculas distintas com cargas opostas gera aniquilação de pólarons (recombinação bimolecular). Nesse sentido, infere-se que recombinações monomoleculares são também responsáveis pela criação de pólarons livres que em um instante posterior poderão se aniquilar em um processo de recombinação bimolecular. Um resultado semelhante não é observado no caso de ausência de temperatura. Tal fato sugere que perturbações térmicas desempenham um importante papel nos processos de recombinação monomolecular. O sistema foi submetido a diferentes valores de temperatura, todavia o tempo

de resposta permaneceu praticamente inalterado. Em outras palavras, o processo de recombinação monomolecular não é afetado pela variação da temperatura. A figura 3.3 também sugere um movimento tipicamente Browniano para o pólaron. É importante ressaltar que os efeitos de temperatura são impostos aos sítios e o movimento aleatório da quasi-partícula é uma consequência desse fenômeno que pode ser descrito por uma equação de Langevin generalizada [41].

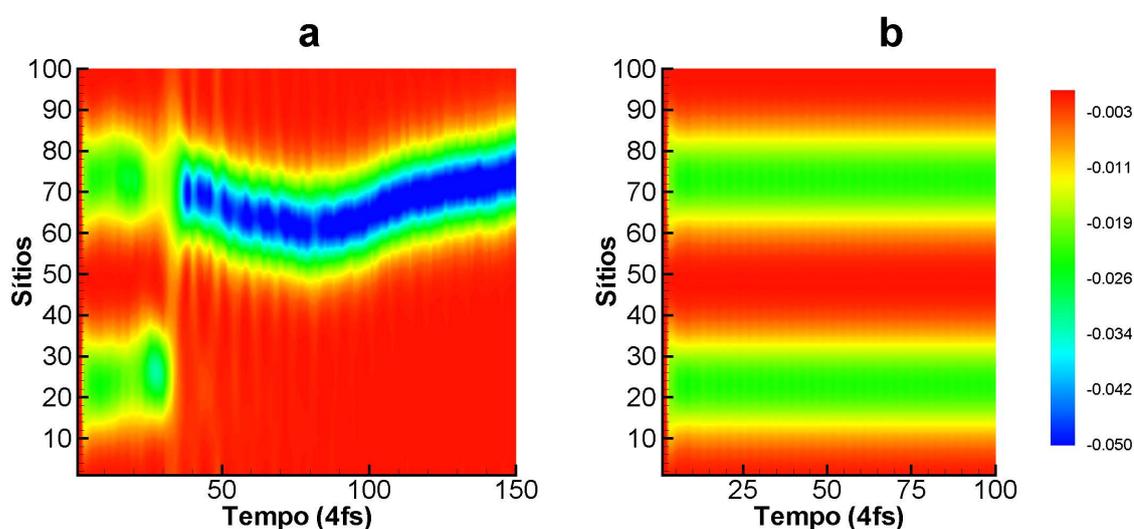


Figura 3.3: Evolução temporal da densidade de carga da cadeia 1 para temperaturas de 150 K (a) e 0 K (b). Absorção em LUMO+1.

Na figura 3.4 temos a evolução temporal dos níveis de energia em torno da banda de valência. O gráfico corresponde ao caso de $T = 150 K$ submetido a uma excitação para o LUMO+1. Inicialmente não se observa nenhum nível isolado no interior do gap. Infere-se, então, que os dois meio-pólarons formam um estado ligado. No caso de ausência de temperatura o comportamento observado em 3.4 nos primeiros $60fs$ se repete ao longo de toda a simulação demonstrando que o estado permanece ligado. No caso apresentado em 3.4 temos um estado transiente por aproximadamente $140fs$ onde observa-se um estreitamento característico do gap caracterizando o pólaron. O tempo de relaxação do sistema confirma o observado

na figura 3.3 e concorda com [30]. Uma leve flutuação dos níveis de energia também é observada. Essa flutuação pode ser atribuída aos efeitos térmicos impostos ao sistema uma vez que tais flutuações não são observadas no caso de $T = 0 K$.

Quando o sistema absorve um elétron no LUMO+2, os resultados obtidos são muito semelhantes aos observados em LUMO+1. No caso de ausência de temperatura a cadeia relaxa em um par de meio-pólaron que se mantém por toda a simulação. Quando se considera efeitos térmicos, o estado inicial associa-se espontaneamente formando um polaron livre. O tempo de recombinação não se altera drasticamente com o aumento da temperatura. Através de uma análise acurada observa-se que o sistema excitado no LUMO+2 relaxa aproximadamente $20 fs$ mais rápido que quando excitado em LUMO+1. Infere-se, então, que elétrons mais energéticos auxiliam na velocidade de recombinação. No entanto o tempo de resposta do sistema é praticamente imperceptível uma vez que os resultados experimentais até então produzidos encontram-se em um intervalo maior que $20 fs$.

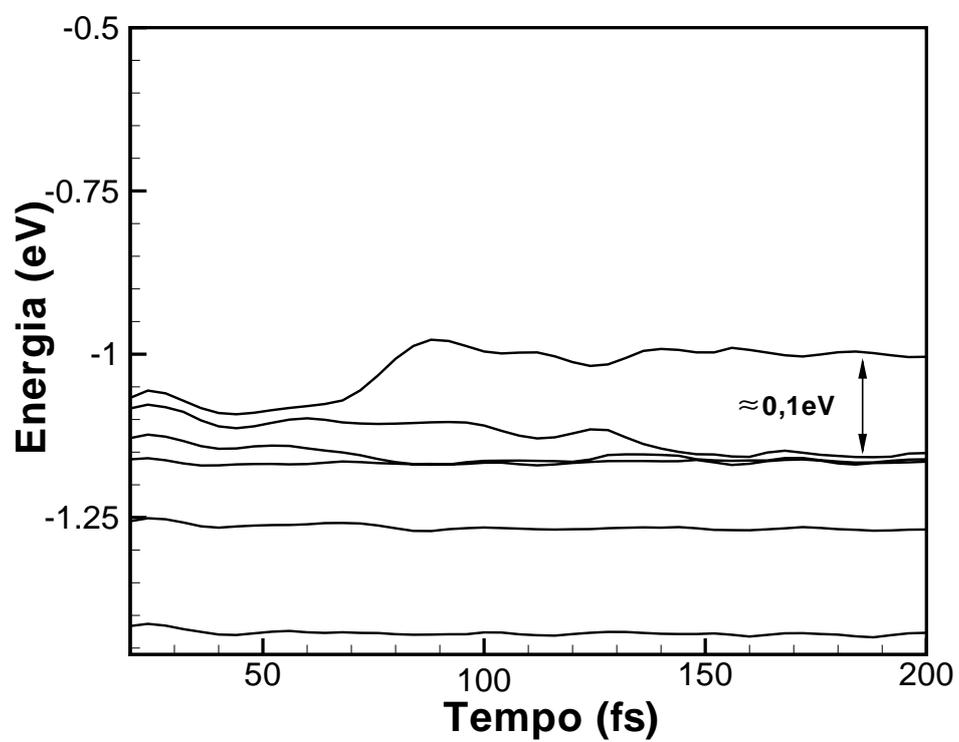


Figura 3.4: Evolução temporal dos níveis de energia próximos à banda de valência. Absorção em LUMO+1 a 150 T .

3.3 Conclusões

Neste capítulo estudamos os mecanismos de fotogeração dos portadores de carga em polímeros conjugados. Mais especificamente, a formação de pólarons livres em cadeias paralelas pouco interagentes submetidas à fotoionização de um elétron. Para isso utilizou-se a metodologia descrita no capítulo 2. Os resultados indicam que quando um elétron é ionizado em uma cadeia e absorvido pela cadeia vizinha, o sistema relaxa em um polaron livre por rede. É sabido que em sistemas de cadeias fortemente acopladas submetidas às fotoexcitações, o sistema preferencialmente assume a configuração de um estado ligado sem carga. Esse resultado teórico não resgata os resultados experimentais onde pólarons são encontrados como resposta na maioria dos casos. No caso apresentado, a fraca interação eletrônica permite a transferência de carga. Para absorção eletrônica em níveis eletrônicos elevados observou-se que o sistema relaxa em um estado ligado de dois meio-pólarons. Esse estado transiente dissocia-se espontaneamente na presença de perturbações térmicas formando um polaron livre. É importante ressaltar que essa resposta é para a rede que absorve o elétron, sendo a resposta da rede a qual o elétron foi fotoionizado a formação de um polaron com carga contrária. Esse tipo de resposta para a cadeia cujo elétron foi ionizado é esperada uma vez que a fraca interação entre cadeias torna essa rede um sistema praticamente isolado. Como é sabido que cadeias isoladas de polímeros condutores sujeitas às fotoionizações geram pólarons livres como resposta, os resultados obtidos demonstram coerência experimental e teórica. Observamos também que o aumento da temperatura praticamente não afeta o tempo de criação dos portadores de carga livres. Tal fato sugere uma independência da temperatura no tempo de criação desses portadores em polímeros conjugados. Essa independência, em contradição com o modelo de Osager, concorda com resultados experimentais.

Capítulo 4

Dinâmica das Transições de Quasi-Partículas em Polímeros Conjugados

Como já mencionado no capítulo anterior, o estudo da dinâmica de formação dos portadores de carga em polímeros condutores é de interesse tanto acadêmico quanto tecnológico. É sabido que os portadores de carga em condutores orgânicos são quasi-partículas que diferem uma das outras pelos valores de carga, spin, deformação de rede e espectro. Assim, o estudo da transição entre essas quasi-partículas é fundamental. O presente capítulo apresenta o estudo das transições de quasi-partículas em polímeros com simetria *trans*. Especificamente, simulamos a fotoionização de um elétron em uma cadeia de poliacetileno contendo inicialmente um pólaron negativo. Estudamos o sistema em duas condições de contorno distintas: condições de contorno periódicas e a condição em que as pontas da cadeia então fixas. Considerou-se diferentes tamanhos de rede com a intenção de investigar a influência dessa grandeza nos mecanismos de geração dos portadores de carga. Observamos que o sistema re-

laxa em dois pólarons carregados independentemente do tamanho de rede e condição de contorno adotada.

4.1 O Problema

Através de espectroscopia UV-vis-NIR (*near infrared spectroscopy*), Fernandes e colaboradores [42] investigaram a cinética de formação de portadores de carga em um composto de poli(p-fenileno vinileno). Tal trabalho sugere a formação de pólarons e bipólarons dependendo da concentração de vapor de iodo aplicada à amostra. No entanto os mecanismos de fotogeração desses portadores permanecem controversos. É sabido que em polímeros conjugados os portadores de carga são defeitos estruturais com grande mobilidade. Nesse sentido, as transições entre tais portadores tornaram-se de grande importância. O sistema de uma cadeia contendo inicialmente um pólaron negativo submetida à foto-ionização de um elétron foi estudado. Tal sistema poderia assumir duas diferentes configurações: a cadeia relaxaria em dois pólarons ou relaxaria em um bipólaron. A formação de um par de quasipartículas separadas (par de pólarons) justifica-se uma vez que a repulsão eletrônica das estruturas de cargas iguais forçaria o surgimento de um estado não-ligado de duas partículas. Contudo é sabido que uma estrutura de carga $-2e$ é estável em alguns compostos de polímeros conjugados, bipólarons.

O sistema de uma cadeia inicialmente contendo um pólaron submetida à fotoionização foi estudado por Lima [38]. Neste, observou-se que a formação energeticamente mais favorável é de um bipólaron. Esse tipo de resposta justifica-se pelo fato de materiais com simetria *cis* possuírem preferencialmente estruturas sem dupla degenerescência do estado fundamental [12]. Por isso, em vez de pares de sólitons, um estado ligado de dois pólarons de spins contrários (bipólarons) surge como resposta e não pares de sólitons. É importante ressaltar que tal resultado já foi sugerido

experimentalmente [43]. No entanto os referidos trabalhos concernem-se apenas a compostos de simetria *cis* sendo o estudo de transições entre quasi-partículas ainda não completamente tratado em polímeros conjugados de simetria *trans*.

Um aspecto que merece atenção relaciona-se às condições de contorno usualmente utilizadas. Em trabalho teórico, e Silva estudou a dinâmica de quasi-partículas sujeitas à presença de um campo elétrico externo [44]. O trabalho sugere que a influência de impurezas torna os portadores de carga mais estáveis. Nesse trabalho, condições de contorno periódicas são adotadas no intuito de simular uma cadeia muito longa e com grande densidade de portadores de carga. Em um trabalho de Oliveira Neto [45], as mesmas condições de contorno foram utilizadas no intuito de simular cadeias paralelas altamente ordenadas. Contudo, alguns autores utilizam uma condição de contorno distinta. Stafström, em um trabalho de dinâmica de pólarons com múltiplas redes, utiliza a condição de contorno cujas pontas da cadeia permanecem fixas [46]. Uma vez que um polímero conjugado apresenta por cadeia milhares de sítios o autor considerou pouco mais de uma centena uma boa aproximação. O problema de finitude é reduzido na condição de contorno periódica, mas vários autores utilizam essas duas condições sem investigar explicitamente os limites de tais aproximações.

O presente capítulo apresenta o estudo da transição de pólaron quando submetidas à fotoionização de um elétron em polímeros conjugados de simetria *trans*. Ainda, investigou-se a influência de diferentes condições de contorno e do tamanho de rede. Para tanto, utilizamos a modelo e metodologia já apresentado no capítulo 2. Os resultados obtidos sugerem, diferentemente de [38], a formação de um par de sólitons. Também, observou-se que condições de contorno periódicas são mais adequadas quando pretende-se estudar altas densidades de portadores de carga e condições de contorno com cadeias abertas são mais adequadas no estudo de cadeias longas. Ainda, o tamanho da cadeia pouco influencia no tempo de criação dos

sólitons.

4.2 Resultados

O sistema simulado consiste em uma cadeia de trans-poliacetileno onde um pólaron carregado situa-se inicialmente no meio da rede. Após decorridos $6fs$ um elétron é fotoionizado. São apresentados os resultados referentes às cadeias de 50 e 100 sítios. Foram utilizadas condições de contorno periódicas e condições em que as pontas da cadeia estão fixas. Os parâmetros utilizados foram escolhidos para simular uma cadeia de poliacetileno na configuração *trans* [6], ou seja, $t_0 = 2,5eV$, $M = 1349,14eV \times fs^2/\text{Å}^2$, $K = 21eV\text{Å}^{-2}$, $\delta_0 = 0,0$ e $\alpha = 4,1eV\text{Å}^{-1}$. Esses valores são os mesmos adotados em [39, 45] e espera-se que os resultados obtidos sejam válidos para outros polímeros conjugados com simetria análoga.

Na figura 4.1 temos a evolução temporal da densidade de carga da cadeia de 100 sítios com pontas presas. Inicialmente é possível observar a distorção de rede característica do pólaron no centro da cadeia. É importante ressaltar que a fotoionização foi simulada em um regime não adiabático, ou seja, o elétron foi “retirado” instantaneamente. Decorridos alguns femto-segundos observa-se a formação de duas estruturas. Em um estudo detalhado, observamos que o tempo de resposta do sistema é de aproximadamente $40fs$. O tempo de resposta usualmente esperado para esse tipo de situação é menor que $100fs$ [47, 48]. Na maioria dos experimentos da área a resolução temporal é da ordem de $100fs$ sendo razoável a resposta obtida. Nitidamente as estruturas formadas se afastam. Uma vez que observamos a densidade de carga, infere-se que essas estruturas têm cargas iguais e, portanto, tal comportamento é gerado pela repulsão eletrônica. Verificamos que a carga de cada estrutura é de aproximadamente $-e$ indicando a formação de um par de pólarons ou de sólitons.

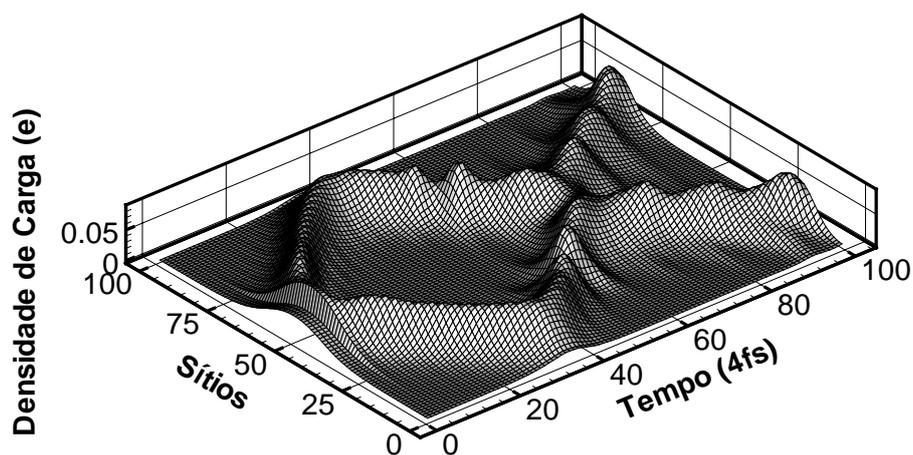


Figura 4.1: Evolução temporal da densidade de carga. Cadeia de 100 sítios e condição de contorno de pontas fixas.

Na figura 4.2 temos os níveis de energia para o caso acima. No início ($t < 20fs$) temos dois níveis no interior do gap caracterizando o pólaron inicial. Posteriormente, observa-se a formação de um nível degenerado no meio do gap. Tal nível caracteriza o aparecimento de sólitons e não pólarons. Pelo gráfico também é possível confirmar o tempo de formação dessas estruturas. Os níveis da banda de valência e da banda de condução sofrem uma considerável perturbação. Tal fato justifica-se pela ionização não adiabática a qual o sistema foi submetido. Esta fotoionização fornece uma grande quantidade de energia ao sistema gerando uma oscilação da rede. Essa oscilação altera a dimerização da cadeia gerando, assim, uma perturbação nos níveis energéticos. Em aproximadamente $260fs$ observa-se uma

quebra da degenerescência do nível central. Este comportamento é característico da colisão entre quasi-partículas. Verificamos no gráfico de posição por tempo que o sóliton, ao encontrar o final da rede, tem sua trajetória espalhada no mesmo ângulo no qual inside. Logo, a colisão do sóliton com o final da cadeia é elástica, ou seja, sem perda de energia. Observando o espectro vemos que somente existem perturbações no nível central em $t = 260 fs$ referente à colisão entre sólitons e não no instante $t = 120 fs$ referente à colisão com o final da rede.

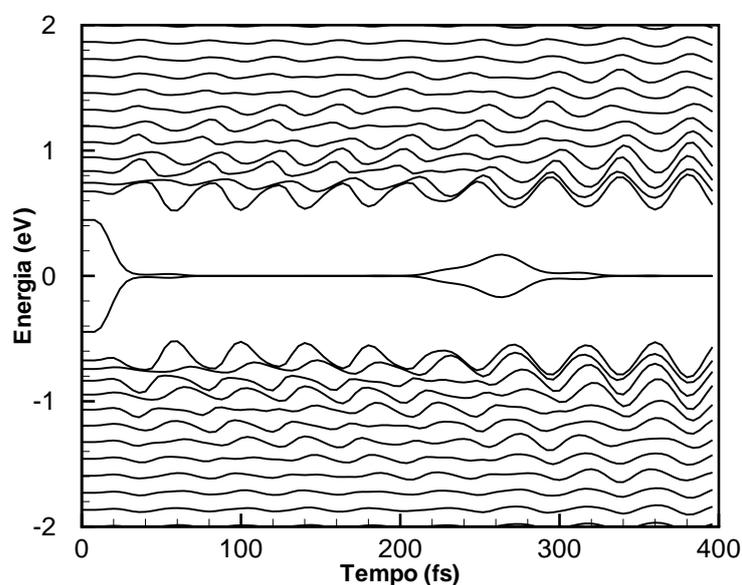


Figura 4.2: Evolução temporal do espectro. Cadeia de 100 sítios e condição de contorno de pontas fixas.

Nas figuras 4.3 e 4.4 temos, respectivamente, a evolução temporal do parâmetro de ordem e os níveis de energia. Os mesmos parâmetros do caso anterior foram utilizados, mas com condições de contorno periódicas. Resultados semelhantes foram obtidos. Note na figura 4.3 que existe uma mudança no sinal do parâmetro de ordem, remetendo à mudança do padrão de ligação dos elétrons π , caracterizando o sóliton. Também é possível observar que essa mudança de fase ocorre duas vezes

para o mesmo tempo de simulação, o que indica a presença de dois sólitons na rede. A observação de que a fotoionização induz oscilações na rede é reforçada. Observa-se claramente que após a formação dos sólitons a rede oscila por toda sua extensão. É importante ressaltar que esse fenômeno não caracteriza os *breathers*, uma vez que as oscilações observadas não são localizadas.

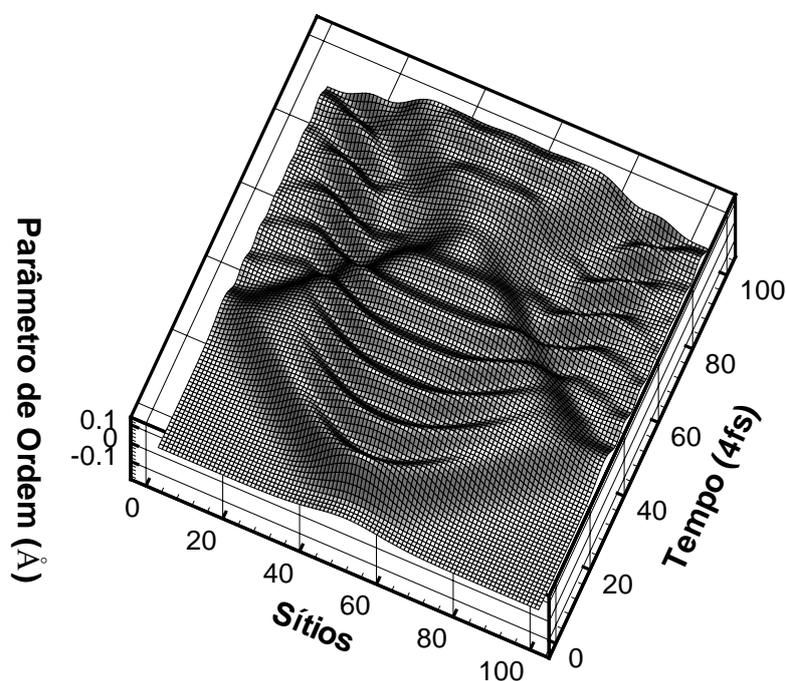


Figura 4.3: Evolução temporal do parâmetro de ordem. Cadeia de 100 sítios e condição de contorno periódica.

Na figura 4.4 temos o surgimento do nível degenerado no centro do gap análogo à figura 4.2. Entretanto podemos observar pela figura 4.4 duas colisões entre sólitons na simulação. Isso é causado pela colisão dos sólitons quando estes chegam ao fim da cadeia uma vez que foram adotadas condições de contorno periódicas. Observa-se também que o espectro próximo às regiões das bandas de valência e

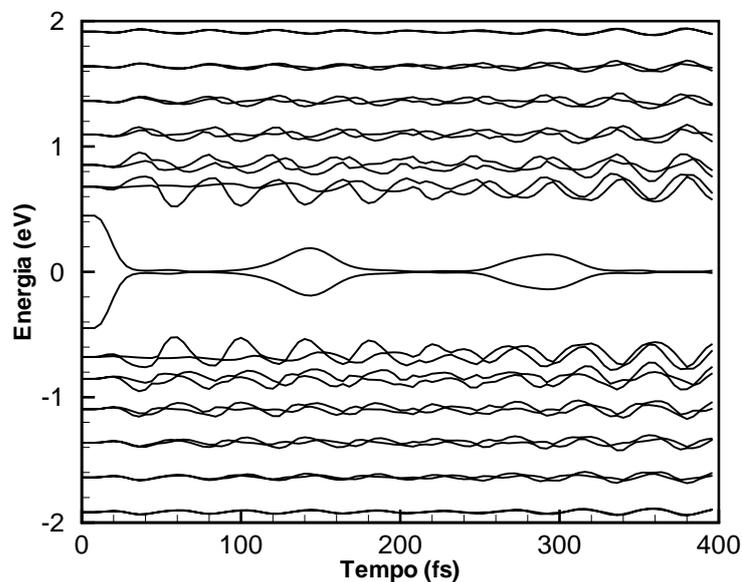


Figura 4.4: Evolução temporal do espectro energético. Cadeia de 100 sítios e condição de contorno periódicas.

condução está mais alterado quando comparados ao espectro da figura 4.2. Considerando a foto-ionização como a fonte das oscilações temos, no caso de condições de contorno periódicas, que essa onda interagirá com outra após percorrer metade da rede. Observa-se na figura 4.3 que as oscilações iniciam-se no centro da cadeia e, por consequência, devem percorrer apenas metade da rede para interagir com a oscilação vizinha. No caso onde condições de contorno de pontas presas são impostas, as oscilações percorrem o dobro da distância para interagirem uma vez que colidem elasticamente com o fim da cadeia. Sendo assim, no caso de condições de contorno periódicas teremos mais oscilações. Tais oscilações geram maiores perturbações dos níveis de energia, como pode ser observado na figura 4.4. Uma situação análoga pode ser pensada para os sólitons colidindo, fato que também auxilia na perturbação dos níveis eletrônicos. Com isso, infere-se que condições de contorno periódicas são mais adequadas quando objetiva-se estudar a colisão de quasi-partículas.

O mesmo estudo foi feito para o caso de uma cadeia de 50 sítios com as duas diferentes condições de contorno. Esse tipo de investigação é relevante principalmente quando consideramos que a maioria dos cálculos de estrutura eletrônica são feitos em redes de tamanhos dessa ordem de grandeza. Na figura 4.5 temos a evolução temporal dos níveis de energia para o caso supracitado submetido à condição de contorno de pontas fixas. Nitidamente observa-se que este espectro está muito mais perturbado do que os mostrados nas figuras 4.2 e 4.4. Nos primeiros $120fs$ nota-se que o sistema responde analogamente aos anteriormente apresentados. Os níveis característicos do pólaron inicial estreitam-se no interior do gap. Esse estreitamento sugere a formação dos sóliton, no entanto os níveis se separam deixando, assim, o espectro difuso. Tal comportamento pode ser atribuído às sucessivas colisões entre sólitons. Os resultados referentes ao caso de condições de contorno periódicas mostraram uma resposta semelhante. No entanto as perturbações tanto na densidade de carga quanto no espectro são mais acentuadas. Na figura 4.6 temos alguns perfis do parâmetro de ordem em diferentes tempos. É possível observar que existe a mudança de fase característica do sóliton sugerindo, em analogia com os casos anteriores, a formação dessas quasi-partículas. Todavia a figura 4.5 não caracteriza a formação dos defeitos estruturais. Concluimos, então, que em cadeias de até 50 sítios as sucessivas colisões entre sólitons deformam a rede de forma a descaracterizar os portadores de carga. Tal fato reflete-se nitidamente na evolução dos níveis de energia que demonstram um perfil bem distinto quando comparados aos oriundos de cadeias maiores.

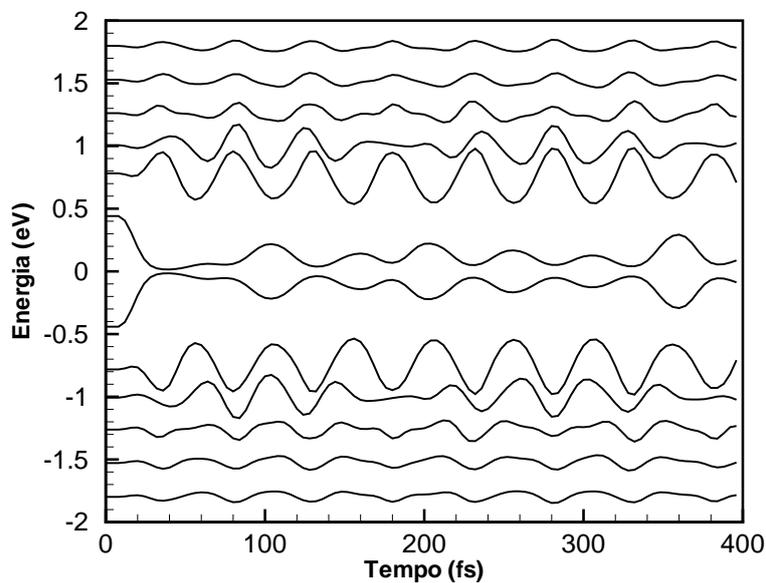


Figura 4.5: Evolução temporal do espectro energético. Cadeia de 50 sítios e condição de pontas fixas.

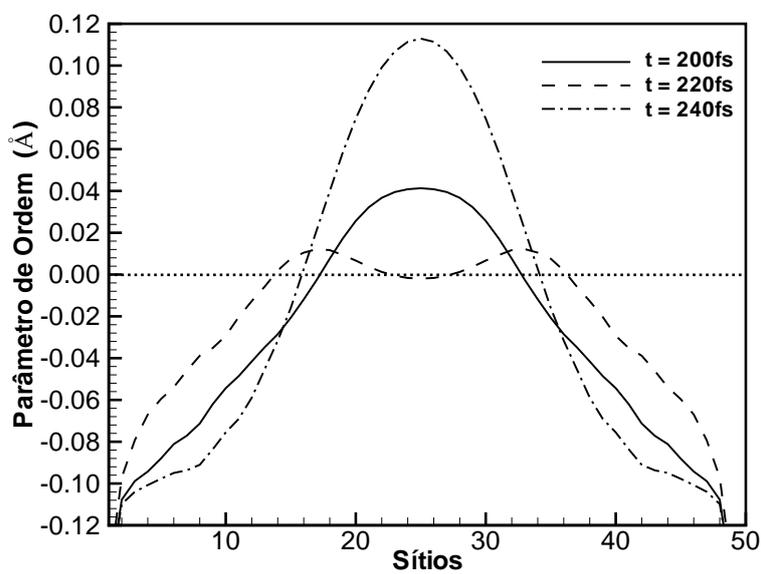


Figura 4.6: Perfis do parâmetro de ordem. Cadeia de 50 sítios com condições de contorno de pontas fixas.

4.3 Conclusões

Os efeitos dos diferentes tamanhos de rede no processo de transição dos portadores de carga no *trans*-poliacetileno foram estudados. Para tanto utilizamos o modelo SSH, partindo-se de um estado auto-consistente com os graus de liberdade dos elétrons e fônons. Condições de contorno periódicas e de pontas fixas foram comparadas. A situação física estudada foi a transição induzida pela foto-ionização de um elétron em uma cadeia de *trans*-poliacetileno contendo inicialmente um pólaron carregado.

Primeiramente observou-se que para esse polímero conjugado a transição energeticamente mais favorável é para um par de sólitons carregados. Tal resultado contrasta com os resultados oriundos de simulações em que utiliza-se o termo de quebra de simetria. Nestes casos a transição encontrada é de um pólaron para um único bipólaron [38]. Para ambas condições de contorno utilizadas e todos os comprimentos de rede resultados análogos foram obtidos. Entretanto foi mostrado que condições de contorno cujas pontas estão fixas são mais adequadas para simular cadeias longas. Tal fato ocorre porque a colisão do portador de carga com o fim da cadeia pode ser considerada elástica. Condições de contorno periódicas são mais adequadas para simular uma cadeia com grande densidade de portadores de carga.

O comprimento da rede mostrou-se de grande importância na dinâmica de quasi-partículas em polímeros conjugados. Esse fato é notado quando comparamos níveis energéticos e parâmetros de ordem de cadeias com diferentes comprimentos. Os resultados referentes a uma cadeia de 50 sítios sugerem a formação de um par de sólitons uma vez que se observa a mudança de fase no padrão de ligações. No entanto o espectro energético para uma cadeia de 50 sítios é bem distinto dos oriundos da cadeia de 100 sítios. A colisão dos sólitons gera um afastamento dos níveis de energia do interior do gap. Assim, múltiplas colisões fazem o par de sólitons perder sua identidade. Este resultado é relevante principalmente quando considera-se que

cálculos de estrutura eletrônica são usualmente feitos com cadeias menores que 50 sítios [49].

Capítulo 5

Fotoexcitação em Cadeias Acopladas de *Trans*-Poliacetileno

Um dos principais mecanismos de criação de portadores de carga em polímeros conjugados é a fotogeração. Motivados pelo capítulo 3 apresentamos o estudo da dinâmica de fotogeração dos portadores de carga em polímeros conjugados de simetria *trans*. O sistema consiste em cadeias paralelas fortemente acopladas por toda sua extensão. Uma fotoexcitação de um elétron foi imposta ao sistema inicialmente na configuração de dimerização total. Diferentemente do estudo em materiais de simetria *cis*, observou-se a formação de um par de sólitons neutros. Ainda estudamos a influência do tamanho da cadeia no tempo de criação dos portadores de carga. Os resultados obtidos sugerem que o tamanho da rede pouco influencia no tempo de criação, todavia em um limite de 50 sítios, o espectro oriundo da simulação difere muito dos observados com outros tamanhos de rede. É importante ressaltar que o par de sólitons é caracterizado mesmo em cadeias muito pequenas (~ 50 sítios).

5.1 O Problema

Como já exposto anteriormente, os fenômenos relacionados às interações intra e inter cadeias atrai interesse tanto acadêmico quanto tecnológico. No capítulo 3 apresentamos o estudo da influência da temperatura no mecanismo de fotogeração dos portadores de carga em cadeias fracamente interagentes de polímeros conjugados de simetria *cis*. Entre outros aspectos, observou-se a criação de portadores de carga livres. Em um trabalho teórico, Meng *et. al.* [32] apresentam o estudo da dinâmica da fotoexcitação em cadeias acopladas de condutores orgânicos. Uma resposta análoga à apresentada por An *et. al.* [46] foi encontrada. Os resultados obtidos sugerem a criação de excitações lineares desprovidas de carga. Todavia resultados experimentais apontam a criação de portadores de carga livres como resposta às fotoexcitações. Os resultados apresentados no capítulo 3 sugerem que a fraca interação, juntamente com os efeitos térmicos implementados no modelo resgatam os resultados experimentais. Contudo o estudo feito concerne-se apenas a polímeros conjugados de simetria *cis*. Nesse sentido, o estudo da fotogeração de portadores de carga sujeitos às fotoexcitações em cadeias acopladas de condutores orgânicos de simetria *trans* continua em aberto.

Outro aspecto a ser tratado relaciona-se ao comprimento da cadeia. Experimentalmente é sabido que amostras altamente ordenadas possuem maior mobilidade de carga. A presença de impurezas, bem como a desordem morfológica, também auxiliam no mecanismo de geração dos portadores. Isso deve-se ao fato da quebra de simetria fornecida por estes fatores ser necessária à localização da carga [6]. Por outro lado, a presença de impurezas e altos graus de desordem geram portadores de carga presos, ou seja, sem mobilidade. Em um trabalho teórico, de Oliveira Neto *et. al.* [45] apresentaram um estudo da fotogeração de pares de pólarons em cadeias fortemente acopladas de *trans*-poliacetileno. Neste, observou-se um tempo de resposta do sistema discrepante do resultado experimental quando o caso simu-

lado concerne-se às cadeias com condições de contorno periódicas interagindo por toda sua extensão. Atribuiu-se a tal resposta o fato do sistema simulado apresentar grande simetria, não fornecendo um sítio preferencial para o acúmulo de carga. O tempo de resposta experimental é resgatado quando simula-se a presença de uma impureza em uma das cadeias. Utilizando uma condição de contorno onde as pontas das cadeias são fixadas, An e seus colaboradores [31] sugeriram que o tempo de formação de quasi-partículas é dependente do tamanho da cadeia. No entanto, resultados experimentais sugerem uma independência no tempo de formação [6]. Ou seja, a influência do tamanho de rede permanece ainda controversa.

Neste capítulo apresentamos os resultados referentes às simulações numéricas de cadeias acopladas de polímeros conjugados de simetria *trans* sujeitas à fotoexcitações. Especificamente, o estudo da excitação de um elétron no sistema de cadeias totalmente dimerizadas fortemente interagentes. Também, apresentaremos o estudo da influência do tamanho da rede no tempo de criação das quasi-partículas. Observou-se a criação de um par de sólitons como resposta energeticamente mais favorável. O tempo de criação dessas estruturas concorda razoavelmente com o experimental. É possível notar também que o tamanho da rede pouco influencia no tempo de geração das estruturas sendo a quebra de simetria do sistema a responsável pela criação dos portadores de carga.

5.2 Resultados

O sistema é composto por duas cadeias paralelas de trans-poliacetileno totalmente interagentes. Em todas as simulações preparou-se a rede totalmente dimerizada com uma impureza no centro da cadeia 2. Posteriormente uma fotoexcitação foi imposta em $6fs$. Para tanto, retirou-se um elétron da cadeia 1 e criou-se um elétron de mesmo spin na cadeia 2. Foram simulados sistemas com cadeias de 50,

100, e 200 sítios. Utilizou-se condições de contorno com pontas fixas em todos os casos no intuito de investigar o problema de finitude da rede. Os parâmetros utilizados foram escolhidos para simular uma cadeia de poliacetileno na configuração *trans* [6] ou seja: $t_0 = 2,5eV$, $M = 1349,14eV \times fs^2/\text{Å}^2$, $K = 21eV\text{Å}^{-2}$, $\delta_0 = 0,0$ e $\alpha = 4,1eV\text{Å}^{-1}$. Esses valores são os mesmos adotados em [39, 45]. Como a intenção do trabalho é estudar cadeias paralelas fortemente interagentes utilizou-se $t_{\perp} = 0,075eV$ [50].

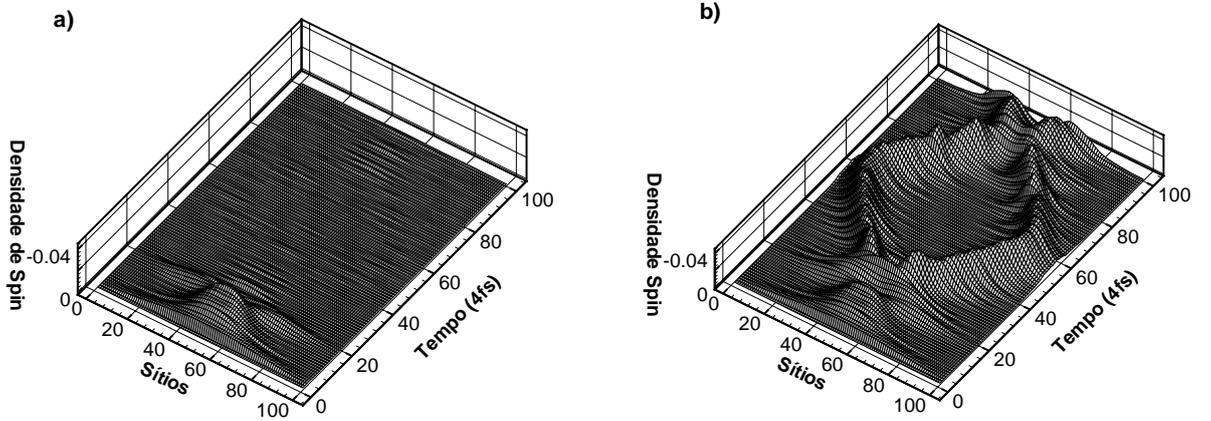


Figura 5.1: Evolução temporal das densidades de spin da cadeia 1(a) e 2(b). Redes de 100 sítios.

Primeiramente são apresentados os resultados oriundos da simulação com cadeias de 100 sítios. A figura 5.1 mostra as evoluções temporais das densidades de spin ¹ das cadeias 1(a) e 2(b). Durante os primeiros $80fs$, a fotoexcitação cria estruturas de transição que aparecem em ambas cadeias. Essa equivalência entre as cadeias é justificada pelo acoplamento imposto ao sistema. Em uma análise mais detalhada observa-se que a magnitude das perturbações iniciais não caracteriza nenhuma quasi-partícula. Decorridos aproximadamente $100fs$ observamos que

¹Definição análoga à $\bar{\rho}$ do capítulo 3

na cadeia 1 o sistema relaxa novamente assumindo a configuração de spin nulo. Na cadeia 2, observamos após decorridos o transiente inicial a formação de duas estruturas. Cada uma dessas estruturas possui o spin de um elétron. Assim, a partir deste gráfico é possível inferir dois tipos de resposta: pólarons ou sólitons neutros. Uma análise da densidade de carga foi feita e observou-se que não houve transferência de carga entre as cadeias. Tal fato era esperado devido à grande interação imposta ao sistema. Como já descrito, a fotoexcitação consiste em deixar de considerar o último orbital molecular ocupado da cadeia 1 e passar a considerar o primeiro orbital molecular virtual da cadeia 2. O forte acoplamento entre as cadeias provê uma excitação conjunta de todos os níveis de energia. Assim, não é possível a transferência de carga entre as redes. Portanto, temos a formação de dois sólitons em vez de pólarons. Uma vez que estes sólitons apresentam densidade de spin, necessariamente devem ser neutros. Respostas semelhantes foram encontradas para as cadeias de tamanhos diferentes. Como em geral na cadeia 1 nenhum efeito foi observado, serão apresentados apenas os resultados referentes à cadeia 2.

Na figura 5.2 temos a evolução temporal dos níveis de energia. Nos primeiros $120fs$ de simulação, observamos um transiente inicial. Em aproximadamente $40fs$ um estreitamento característico de um polaron forma-se sugerindo a formação inicial dessa quasi-partícula. De fato a formação de um polaron que dissocia-se em dois sólitons é possível. Um estado ligado de um sólito positivo —sem spin— com um sólito neutro —com spin— pode ser interpretado como um polaron. Assim, tal estado poderia dissociar-se formando um par de sólitons. Todavia o estado transiente formado inicialmente não contém densidade de carga característica de um polaron. Além do que, o estado formado consiste em dois sólitons neutros e não um positivo e um negativo. Pelo gráfico na figura 5.2 é possível determinar que o sistema relaxa no par de sólitons em aproximadamente $120fs$, tempo que concorda razoavelmente com os resultados experimentais ($\approx 100fs$) [40, 51, 52].

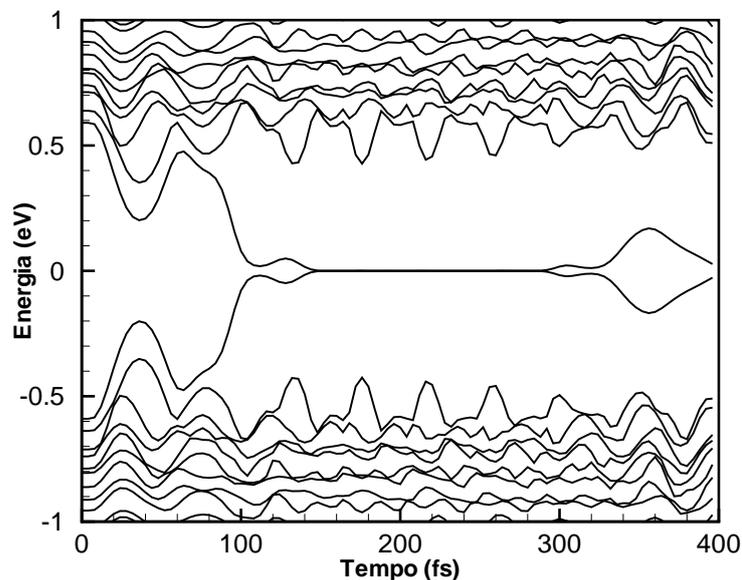


Figura 5.2: Evolução temporal do espectro de energia. Cadeia de 100 sítios.

Observa-se também a quebra de degenerescência do nível energético no meio do gap em aproximadamente 360 fs , sugerindo a colisão entre as quasi-partículas. Em concordância com os resultados obtidos no capítulo 4, temos que a colisão do sóliton com o final da cadeia é elástica no caso de condições de contorno de pontas fixas. Tal resultado baseia-se, analogamente ao capítulo 4, no ângulo de espalhamento da trajetória do sóliton no gráfico de posição por tempo e na ausência de perturbações no espectro.

Na figura 5.1 **b)** temos o afastamento dos sólitons. Tal fato decorre da repulsão magnética inerente às estruturas. Deve-se notar que não existe um termo de interação de spin explícito no hamiltoniano. A anti-simetria das funções de onda eletrônica resulta na efetiva repulsão de estados com mesmo spin. Na figura 5.3 temos os perfis do parâmetro de ordem da cadeia de 200 sítios em dois tempos distintos. Neste caso, assim como no anterior, a rede relaxa formando dois sólitons

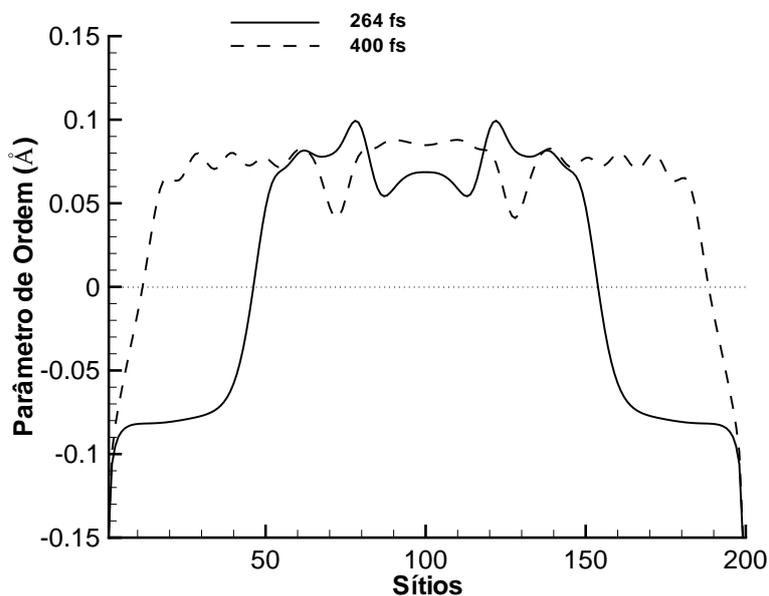


Figura 5.3: Perfis do parâmetro de ordem. Cadeia de 200 sítios

neutros. Na figura 5.3 é possível observar a mudança de fase característica dessas quasi-partículas bem como o afastamento entre elas. Neste gráfico também é possível observar a condição de contorno de pontas presas impostas e as oscilações mais acentuadas no centro da rede. Essas oscilações, analogamente aos resultados apresentados no capítulo 4, são inerentes da perturbação causada pela fotoexcitação.

Na figura 5.4 apresentamos a evolução temporal da densidade de spin da cadeia de 50 sítios. Novamente nos primeiros 100fs sugerem um estado transiente semelhante aos observados nos casos de redes maiores. Em seguida observamos a formação de estruturas oscilantes aparentemente sem perfil característico de nenhuma quasi-partícula. Em uma análise mais detalhada os resultados sugerem a mesma formação de dois sólitons analogamente aos resultados anteriores. Devido ao tamanho reduzido da rede as estruturas colidem muitas vezes em poucos femtosegundos. É importante ressaltar que, devida a condição de contorno utilizada, as

colisões só ocorrem depois do espalhamento elástico com o final da rede.

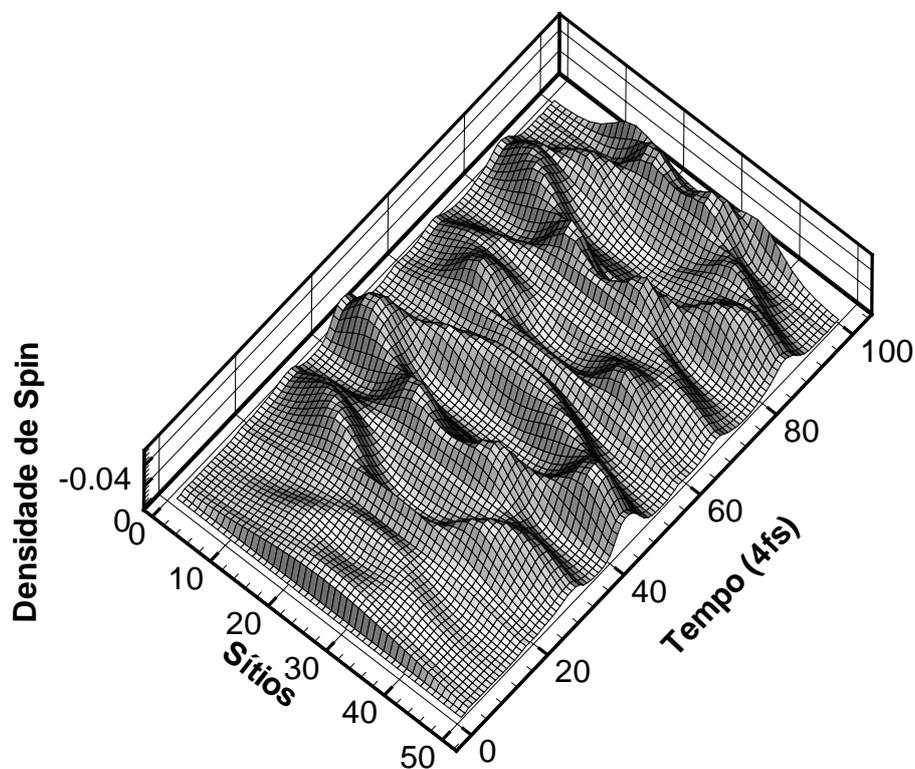


Figura 5.4: Evolução temporal da densidade de spin. Cadeia de 50 sítios

Na figura 5.5 temos o gráfico da evolução temporal dos níveis de energia da cadeia de 50 sítios. Observa-se que o estreitamento nos níveis energéticos no transiente inicial é mais acentuado. Quando comparamos tal estreitamento com o apresentado na figura 5.2 podemos concluir que realmente esse transiente inicial não é devido à formação de uma quasi-partícula. Isso porque, se fosse o caso, o estreitamento seria independente do tamanho da cadeia. Observamos depois do transiente inicial a formação dos níveis duplamente degenerados no interior do gap. Note que o espectro característico dos sólitons ocorre periodicamente a cada $80fs$. Para os níveis de energia da cadeia de 200 sítios, observamos que o estreitamento dos níveis

no transiente inicial foi menos acentuado que o observado na figura 5.2, reforçando a tese da não-formação de quasi-partículas iniciais. Infere-se, também, que o par de sólitons é muito estável uma vez que nenhuma perturbação foi constatada durante todo o período simulado.

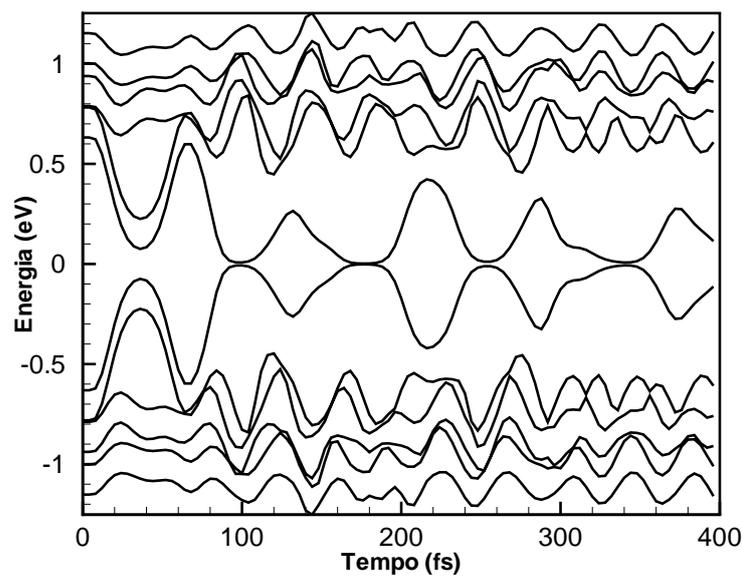


Figura 5.5: Evolução temporal do espectro de energia. Cadeia de 50 sítios.

5.3 Conclusões

Foi investigada a dinâmica de fotoexcitação em cadeias acopladas de polímeros conjugados. Especificamente, o mecanismo de criação dos portadores de carga no *trans*-poliacetileno. Utilizou-se uma extensão do modelo SSH onde foram incluídos acoplamento entre cadeias e perturbações referentes à presença de impurezas. O sistema é composto por duas cadeias paralelas de poliacetileno totalmente interagentes.

Foi observado que, dada a excitação, um par de sólitons neutros é criado. A quebra de simetria necessária para a formação das estruturas é fornecida pela perturbação oriunda da impureza. As oscilações providas pela fotoexcitação também contribuem na quebra de simetria. Devido aos sólitons possuírem mesmo spin, as estruturas afastam-se pela rede e eventualmente colidem.

Os efeitos de desordem têm uma grande influência na dinâmica desse tipo de sistema. De fato, neste estudo foi considerado um tipo de desordem através do segundo termo no hamiltoniano de interação (H_{int}). Esta desordem é fundamental para a criação do par de sólitons [40].

A interação entre cadeias muda a dinâmica de fotoexcitação principalmente em três aspectos quando comparadas a um sistema de uma única cadeia. Primeiramente no tempo necessário para a formação do par de sólitons. No sistema de uma cadeia a formação das estruturas ocorre em aproximadamente $120fs$ [40,51,52] enquanto que nos casos apresentados os portadores de carga formam-se em $80fs$. Isso deve-se ao fato da interação entre cadeias auxiliar na transferência de energia da parte eletrônica para a rede. Outro aspecto relacionado à interação entre cadeias é a formação de um par de sólitons neutros. No caso de apenas uma cadeia existe a formação de um estado ligado de dois sólitons neutros ou a formação de dois sólitons carregados. [52,53]. Por último, a interação entre cadeias torna possível a excitação de um elétron de uma cadeia para outra.

Estudamos também a influência do tamanho da rede nesse sistema. De fato, o tempo de criação e recombinação de quasi-partículas em polímeros condutores é dependente da morfologia do sistema. Todavia atribui-se à essa dependência a quebra de simetria necessária à formação dos portadores de carga e não ao tamanho da cadeia. Concluímos que em cadeias menores que 100 sítios as colisões entre os sólitons geram um espectro de energia distinto dos demais casos. Fato importante, uma vez que a maior parte dos cálculos de estrutura eletrônica com interação entre cadeias são desenvolvidos com cadeias menores que 100 sítios. Portanto, para a descrição apropriada da dinâmica de portadores de carga nesses sistemas devemos considerar cadeias com mais de 100 sítios.

Capítulo 6

Conclusões

A dinâmica dos mecanismos de geração dos portadores de carga em condutores orgânicos foi estudada. Quasi-partículas como sólitons, pólarons e bipolarons são as responsáveis pela condução de carga e propriedades ópticas em polímeros conjugados. Nesse sentido, o estudo apresentado concentrou-se na interação e formação dessas estruturas. Foram feitas investigações acerca de fotoexcitações, foto-ionizações e efeitos de temperatura.

Para o estudo da dinâmica utilizamos uma versão estendida do modelo proposto por Su, Schrieffer e Heeger. Foram incluídos no modelo utilizado efeitos da presença de impurezas, interações entre cadeias e efeitos térmicos. A metodologia utilizada consistiu em primeiramente construir um estado inicial auto-consistente com os graus de liberdade do sistema. Para a evolução temporal utilizamos o método onde a parte eletrônica foi evoluída utilizando a equação de Schrödinger dependente do tempo e a parte da rede evoluiu de acordo com as equações de Euler-Lagrange. É importante ressaltar que para resolver o problema ambas partes — eletrônica e rede — evoluíram conjuntamente.

As fotoexcitações foram simuladas mudando a ocupação de orbitais moleculares. Ou seja, na contagem dos níveis de energia o último orbital molecular

—HOMO— não é mais computado. A partir desse momento, leva-se em consideração o auto-estado de um nível de energia não ocupado. Para a simulação de uma fotoionização apenas o último orbital molecular é desconsiderado.

Os efeitos de temperatura foram simulados impondo uma perturbação aleatória na posição de cada monômero. Para manter o equilíbrio térmico aplicou-se uma força dissipativa do tipo Stokes. Para a implementação dos efeitos de temperatura no modelo modificamos as equações de movimento via equações de Langevin. As relações entre a constante de arrasto e magnitude da perturbação com a temperatura foram providas pelo teorema de flutuação dissipação.

No primeiro estudo apresentado o sistema consistiu em duas cadeias fracamente interagentes de um polímero condutor de simetria *cis*. Inicialmente ambas cadeias encontravam-se totalmente dimerizadas e após decorridos 6 *fs* simulou-se uma excitação eletrônica. Essa configuração assemelha-se à simulada por An *et. al.* em um trabalho teórico com uma única cadeia de poliacetileno. Nesse trabalho os autores sugerem a formação de estruturas sem carga livre em duas possíveis configurações: o estado ligado de pólarons com cargas opostas ou deformações da rede na forma de pólarons porém sem carga denominadas de pólaron-éxcitons. Estes dois tipos de respostas são formadas devido ao grande acoplamento imposto ao sistema. No caso, a excitação do elétron não provê a troca de carga necessária à formação dos portadores. No caso aqui apresentado, simulou-se a retirada de um elétron de uma das cadeias e a eventual absorção desse elétron pela outra. A troca de carga entre as cadeias só é possível devida a pequena interação assumida entre as cadeias. Foram considerados três diferentes níveis para o elétron absorvido. Isto é, o elétron retirado de uma das cadeias passou a ocupar o primeiro, segundo ou terceiro orbital molecular virtual da outra cadeia. Quando o sistema é excitado para o LUMO, na ausência de temperatura, o sistema demora aproximadamente 420 *fs* para formar um pólaron livre em cada uma das cadeias. Apesar de os resultados experimentais

sugerirem a formação de pólarons livres nesse tipo de material, o tempo de resposta do sistema não concorda com o observado. Tal resposta pode ser atribuída à grande simetria imposta ao sistema. Uma vez que a interação ocorre por toda a extensão da cadeia e não existe a presença de impurezas, a carga não tem uma região preferencial para se acumular. Decorridos os $420fs$ as flutuações numéricas inerentes à simulação provêm a quebra de simetria necessária à formação do portador de carga. Para a mesma situação simulada na presença de efeitos térmicos, observamos que o sistema demora aproximadamente $100fs$ para formar os pólarons. Esse tempo de resposta concorda razoavelmente com os observados experimentalmente. Observamos também a formação de duas estruturas com metade da carga e deformação característica de um polaron no caso de absorção em LUMO+1. A essa estrutura atribuiu-se o nome de meio-polaron. Quando o sistema encontra-se sem perturbações térmicas, dois meios-pólarons formavam-se em uma das cadeias mantendo-se em um estado ligado por toda a simulação. Na outra cadeia —cadeia doadora— observamos novamente a formação de um polaron livre. Quando o sistema esteve sob a influência de temperatura, obtivemos que o estado ligado dos meio-pólarons dissociava-se espontaneamente. Tal resposta foi observada experimentalmente onde denominou-se o processo de recombinação monomolecular. O tempo de resposta do sistema também mostrou-se em concordância com os observados experimentalmente. No caso de absorção do elétron em LUMO+2, o sistema responde de forma semelhante a quando o elétron é absorvido em LUMO+1. Assim, concluímos que os efeitos de temperatura são fundamentais no que concerne ao tempo de fotogeração dos portadores de carga em polímeros conjugados. Isso porque a agitação térmica imposta aos sítios provê a quebra de simetria necessária à criação das quasi-partículas. Também, os efeitos de temperatura são fundamentais no processo de recombinação monomolecular.

Outro aspecto tratado refere-se à influência da temperatura no valor de intervalo de tempo de resposta do sistema. O modelo de Osager, frequentemente

utilizado para explicar fenômenos estruturais em polímeros, prediz uma forte dependência da eficiência na criação de portadores de carga com a temperatura. Todavia recentes resultados experimentais sugerem independência da temperatura no tempo de geração dos portadores de carga. No estudo aqui realizado, variamos sistematicamente a temperatura do sistema. Observamos que o sistema respondeu $20fs$ mais rápido após uma variação de $200K$. Tal fato sustenta a tese da independência da temperatura no tempo de criação dos portadores de carga em polímeros conjugados. Isso porque a maioria dos experimentos da área trabalha em uma escala de tempo maior que $20fs$ e em uma variação de temperatura menor que $200K$.

O segundo estudo tratou da dinâmica das transições de quasi-partículas em polímeros conjugados. Especificamente, as transições geradas por fotoionizações em polímeros de simetria *trans*. Outro aspecto tratado concerne às condições de contorno usualmente utilizadas neste tipo de trabalho. Alguns autores utilizam a condição de contorno onde as pontas das cadeias encontram-se abertas. Também é possível encontrar vários trabalhos onde condições de contorno periódicas são impostas ao sistema. Sabe-se que cadeias poliméricas são normalmente constituídas de milhares de monômeros. Uma vez que simulações com essa quantidade de sítios seriam inviáveis, os problemas de finitude devem ser considerados. Nesse sentido, tanto trabalhos utilizando condições de contorno de cadeias abertas quanto periódicas sugerem que a aproximação de cadeia infinita é válida para sistema da ordem de 50 sítios. Observamos que, diferentemente dos resultados obtidos por outros autores [38], as transições energeticamente mais favoráveis em polímeros de simetria *trans* são de pólarons para pares de sólitons carregados. Observamos também que a colisão das quasi-partículas com o final da cadeia pode ser considerada elástica. Isso porque, nenhuma perturbação nos níveis de energia quanto mudanças na velocidade média das estruturas foram observadas durante a colisão. Em relação ao tamanho da cadeia concluímos que o espectro descaracteriza-se em simulações com cadeias

menores que 50 sítios. Tal fato é importante quando leva-se em consideração que cálculos de estrutura eletrônica são usualmente feitos em sistemas menores que 50 sítios. Ainda, observamos a relativa independência no tempo de criação das quasi-partículas em relação ao tamanho da cadeia.

No tratamento da fotogeração de portadores de carga em cadeias fortemente acopladas de polímeros conjugados de simetria *trans*, o sistema consistiu em duas cadeias de *trans*-poliacetileno paralelas interagindo por toda sua extensão. Condições de contorno onde as pontas das cadeias permanecem fixas foram impostas. Diferentemente do estudo apresentado no capítulo 3, a interação entre as cadeias é da ordem de $0,1 \text{ eV}$, o que corresponde a uma forte interação. Inicialmente ambas cadeias estão em um estado de total dimerização. Decorridos 6 fs simulou-se a excitação de um elétron do último orbital molecular ocupado de uma das cadeias para o primeiro orbital molecular desocupado da outra. Em sistemas onde polímeros conjugados de simetria *cis* são tratados observa-se a formação de pólaron-éxcitons. Essas estruturas caracterizam-se pela deformação de rede característica de um pólaron, porém sem acúmulo de carga. Neste tipo de sistema o forte acoplamento imposto gera uma excitação conjunta dos estados próximos ao gap. Assim a transferência de carga entre cadeias não ocorre, sendo a carga uniformemente distribuída por ambas cadeias. No caso aqui apresentado, observamos inicialmente a formação de uma perturbação tanto na densidade de carga quanto na densidade de spin e parâmetro de ordem. Pela evolução temporal dos níveis de energia é possível inferir que esse estado transiente mantém-se por aproximadamente 100 fs . O espectro sugere a formação inicial de um pólaron. Contudo, em uma análise mais detalhada observamos que as densidades e a magnitude das deformações de rede não caracterizam quaisquer quasi-partículas usuais. Decorrido este transiente inicial, um par de sólitons neutros é formado em uma das cadeias. A outra rede relaxa novamente em um estado dimerizado. O tempo de resposta do sistema concorda razoavelmente com os resultados

usualmente obtidos experimentalmente. Uma impureza foi simulada em uma das cadeias. Observamos que a quebra de simetria provida pela impureza gera as condições necessárias à formação do par de sólitons. Isso porque, independente da cadeia a qual o elétron é excitado, as quasi-partículas surgem na rede onde a impureza está localizada. O tamanho da rede foi sistematicamente modificado. Independentemente do tamanho da cadeia, em todos os casos o mesmo comportamento foi observado. No entanto, os resultados referentes aos sistemas de 50 sítios mostraram um espectro muito distinto dos sistemas de cadeias maiores. Apesar de caracterizar o par de sólitons, a evolução temporal dos níveis de energia fica muito perturbada devido às sucessivas colisões entre os defeitos.

Neste trabalho tratamos dos efeitos de temperatura na dinâmica de fotogeração de portadores de carga livres em polímeros condutores, a dinâmica das transições de quasi-partículas em polímeros conjugados e a fotoexcitação em cadeias acopladas de condutores orgânicos de simetria *trans*. Contudo outras questões devem ser também consideradas. Experimentalmente observa-se um comportamento paramagnético em alguns compostos de polímeros conjugados. Neste sentido estamos trabalhando na implementação no modelo de um campo magnético externo que auxiliará na descrição desses fenômenos. A condutividade também é um aspecto importante no que concerne ao desempenho de dispositivos eletrônicos. Neste sentido a investigação dessa grandeza em relação a temperatura está sendo tratada.

Apêndice A

Neste apêndice serão tratados alguns aspectos teóricos relacionados à tese. O modelamento utilizado é escrito em segunda quantização. Esta formulação baseia-se na utilização de operadores de criação e aniquilação de estados. Neste apêndice apresentamos o problema de muitos corpos e, então, motivados pela necessidade de anti-simetria dos estados fermiônicos trataremos o formalismo da segunda quantização.

A-1 Problema de Muitos Corpos

Inerente ao problema molecular está o fato de sistemas microscópicos apresentarem com frequência muitas partículas. Nesse sentido um tratamento onde leva-se em consideração as interações entre essas entidades é importante. Para tanto, consideramos a equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos

$$i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\Phi\rangle = H|\Phi\rangle, \quad (\text{A-1})$$

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

é dada por $r_{iA} = |r_i - R_A|$. Os índices i, j indexam os elétrons e o índices A, B indexam os núcleos.

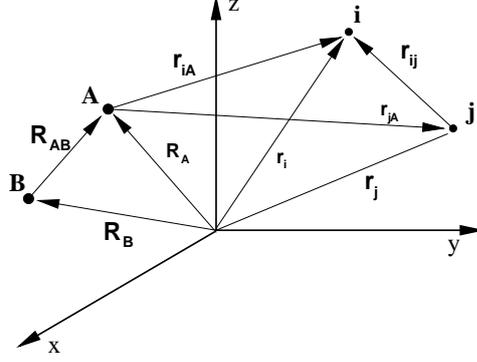


Figura 6.1: Sistema de coordenadas moleculares.

Como é usual nesse tipo de tratamento o hamiltoniano em unidades atômicas assume a forma

$$H = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (\text{A-2})$$

$$+ \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}.$$

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

Podemos separar explicitamente a parte eletrônica do hamiltoniano, tal que

$$H_{ele} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (\text{A-3})$$

É importante ressaltar que a solução da equação de Schrödinger com esse hamiltoniano eletrônico resulta em uma função de onda que descreve o movimento dos elétrons explicitamente em relação a suas coordenadas e parametricamente em relação as coordenadas nucleares $\Phi_{ele} = \Phi_{ele}(r_i, R_A)$. Isto é, um diferente arranjo de núcleos resultará em um diferente Φ_{ele} . Para descrever um elétron é preciso definir seu momento magnético. Seja então, uma variável ω relacionada ao spin. Assim, a nova coordenada $x = x(r, \omega)$ relacionar-se-á a posição e ao spin. Com isso teremos para um sistema de N elétrons o estado $\Phi = \Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$.

A-2 Princípio da Anti-Simetria

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

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N). \quad (\text{A-4})$$

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

Para isso, definiremos como um orbital a função de onda de uma única partícula com um único elétron. O orbital espacial $\psi_i(r)$ é função do vetor posição r . Essa coordenada descreve a distribuição espacial de um elétron onde a probabilidade de achá-lo em um volume dr é dada por $|\psi_i(r)|^2 dr$. Usualmente essas funções assumem uma forma ortonormal, isto é,

$$\int_{-\infty}^{\infty} \psi_i^*(r) \psi_j(r) dr = \delta_{ij}, \quad (\text{A-5})$$

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

$$f(r) = \sum_{i=1}^{\infty} b_i \psi_i(r), \quad (\text{A-6})$$

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

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi'(r)\beta(\omega), \end{cases} \quad (\text{A-7})$$

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

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

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (\text{A-8})$$

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

$$h(i)\chi_j(x_i) = \varepsilon_j \chi_j(x_i). \quad (\text{A-9})$$

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

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_N). \quad (\text{A-10})$$

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

constante somada ao hamiltoniano não influencia na solução. A função de onda Ψ é dada pelo *produto de Hartree* como na equação A-10. Nesta formulação, as energias são relacionadas da por,

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi, \quad (\text{A-11})$$

em que

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k \quad (\text{A-12})$$

A-3 Determinantes de Slater

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

$$\Psi_{12}(x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2). \quad (\text{A-13})$$

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

$$\Psi_{21}(x_1, x_2) = \chi_i(x_2)\chi_j(x_1). \quad (\text{A-14})$$

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

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_i(x_2)\chi_j(x_1)], \quad (\text{A-15})$$

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

$$\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1). \quad (\text{A-16})$$

Observe que quando $i = j$ em (A-15) a função de onda se anula, ou seja, mais de um elétron não pode ocupar o mesmo orbital, cumprindo, assim, o princípio da exclusão de Pauli.

A função de onda anti-simétrica da equação (A-15) pode ser escrita na forma de um determinante conhecido como determinante de Slater,

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix}. \quad (\text{A-17})$$

De forma generalizada para o caso de N-elétrons

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix}, \quad (\text{A-18})$$

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

A-4 Segunda Quantização

A segunda quantização é um formalismo que associa a propriedade de anti-simetria da função de onda a determinados operadores. Dessa forma, a utilização explícita de determinantes não se faz necessária. Este formalismo é aplicado em sistemas fermiônicos e constitui um meio mais conveniente de tratar sistemas de muitos corpos.

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

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

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

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_i^\dagger |\chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (\text{A-20})$$

e por outro lado

$$a_j^\dagger a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_j^\dagger |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_j \chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = -|\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle, \quad (\text{A-21})$$

onde a última igualdade se justifica pelo princípio de anti-simetria do próprio determinante de Slater. Considere agora a adição das equações (A-20) e (A-21),

$$(a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger) |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0. \quad (\text{A-22})$$

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

$$\{a_j^\dagger, a_i^\dagger\} = a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger = 0. \quad (\text{A-23})$$

Isto é, o anti-comutador de quaisquer dois operadores *criação* é sempre nulo. Pela propriedade (A-23) temos que

$$a_j^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_j^\dagger. \quad (\text{A-24})$$

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:

$$a_i^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_i^\dagger = 0. \quad (\text{A-25})$$

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

$$a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0 \quad \text{se } i \in \{K, \dots, l\} \quad (\text{A-26})$$

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

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

$$|K\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle, \quad (\text{A-27})$$

claramente

$$|K\rangle = a_i^\dagger |\chi_j\rangle. \quad (\text{A-28})$$

Pelo adjunto, temos:

$$(|K\rangle)^\dagger = (a_i^\dagger |\chi_j\rangle)^\dagger = \langle \chi_j | (a_i^\dagger)^\dagger \equiv \langle \chi_j | a_i = \langle K|. \quad (\text{A-29})$$

Multiplicando por $|K\rangle$ obtemos que

$$\langle K|K\rangle = \langle \chi_j | a_i | \chi_i \chi_j \rangle = 1, \quad (\text{A-30})$$

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

$$a_i |\chi_i \chi_j\rangle = |\chi_j\rangle. \quad (\text{A-31})$$

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

$$a_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (\text{A-32})$$

Portanto o operador *aniquilação* destrói um elétron no orbital χ_i . É importante ressaltar que a aplicação de a_i só é possível se existir, no estado, um elétron no orbital χ_i e este deve situar-se imediatamente à esquerda do determinante de Slater. Caso contrário, devemos trocar as colunas do determinante até que o orbital esteja na posição desejada, como ilustrado por (A-33)

$$a_i |\chi_k \chi_l \chi_i\rangle = -a_i |\chi_i \chi_l \chi_k\rangle = -|\chi_l \chi_k\rangle = |\chi_k \chi_l\rangle. \quad (\text{A-33})$$

Para obter a relação de anti-comutação, basta considerar o adjunto da equação (A-23) de forma que

$$a_j a_i + a_i a_j = 0 = \{a_j, a_i\}. \quad (\text{A-34})$$

Assim,

$$a_j a_i = -a_i a_j \quad (\text{A-35})$$

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

$$a_i a_i = -a_i a_i = 0. \quad (\text{A-36})$$

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,

$$a_i |\chi_k \dots \chi_l\rangle = 0 \quad \text{se } i \notin \{K, \dots, l\}. \quad (\text{A-37})$$

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

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

Note que se o χ_i já estiver ocupado, temos

$$\begin{aligned} (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle &= a_i^\dagger a_i |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle \\ &= -a_i^\dagger a_i |\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= -a_i^\dagger |\dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= -|\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= |\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle. \end{aligned} \quad (\text{A-39})$$

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

$$a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i = 1 = \{a_i, a_i^\dagger\}. \quad (\text{A-40})$$

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 ocupado tendo em vista que as equações (A-26) e (A-37) anulam de imediato o contrário. No caso em que $i \in \{k \dots l\}$ e $j \notin \{k \dots l\}$ obtemos

$$\begin{aligned} (a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i)|\chi_k \dots \chi_i \dots \chi_l\rangle &= -(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i)|\chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= -a_i |\chi_j \chi_i \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - a_j^\dagger |\dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= a_i |\chi_i \chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle - |\chi_j \dots \chi_k \dots \chi_l\rangle \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{A-41})$$

Então

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = 0 = \{a_i, a_j^\dagger\} \quad i \neq j. \quad (\text{A-42})$$

Esta equação juntamente com a equação (A-40) nos dá a relação de anti-comutação

$$a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i = \delta_{ij} = \{a_i, a_i^\dagger\}. \quad (\text{A-43})$$

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

O estado de vácuo é normalizado, isto é,

$$\langle | \rangle = 1 \quad (\text{A-44})$$

e possui as seguintes propriedades:

$$a_i | \rangle = 0 = \langle | a_i^\dagger, \quad (\text{A-45})$$

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,

$$|\chi_i\rangle = a_i^\dagger | \rangle. \quad (\text{A-46})$$

De maneira geral

$$a_i^\dagger a_k^\dagger \dots a_l^\dagger | \rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (\text{A-47})$$

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

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

$$\hat{O}_1 = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (\text{A-48})$$

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

$$\hat{O}_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{i<j}^N v(i, j) = \sum_{i<j} v(i, j) \quad (\text{A-49})$$

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

$$v(i, j) = \frac{1}{r_{ij}}. \quad (\text{A-50})$$

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

$$\begin{aligned}\hat{O}_1 &= \sum_{ij} \langle i|h|j \rangle a_i^\dagger a_j & (A-51) \\ \hat{O}_2 &= \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij|v|kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k,\end{aligned}$$

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

Apêndice B

Artigos publicados e submetidos no período de elaboração da tese.

Referências Bibliográficas

- [1] C. K. Chiang e et. al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17):1098–1101, Outubro 1977.
- [2] N. Mott. Eletrons in glass. *Nobel Lecture*, Dez 1977.
- [3] P. W. Anderson. Local moments and localized states. *Nobel Lecture*, Dez 1977.
- [4] Rudolph Ernst Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford, UK, 1955.
- [5] A. J. Heeger. Nobel lecture: semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *Review of Moderns Physics*, 73(3):681–700, Set 2001.
- [6] A. J. Heeger e et. al. Solitons in conducting polymers. *Review of Moderns Physics*, 60(3):781–850, Jul 1988.
- [7] J. A. Pople e S. H. Walmsley. Bond alternation defects in long polyene molecules. *Molecular Physics*, 5(1):15–20, Jan 1962.
- [8] L. Salem. *The Molecular Orbital Theory of Conjugated Systems*. Benjamin, New York, 1966.
- [9] M. J. Rice. Charged π -phase kinks in lightly doped polyacetylene. *Physics Letters A*, 71(1):152–154, Abr 1979.

-
- [10] W. P. Su, J. R. Schrieffer, e A. J. Heeger. Solitons in polyacetylene. *Physical Review Letters*, 42(25):1698–1701, Jun 1979.
- [11] W. P. Su, J. R. Schrieffer, e A. J. Heeger. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, 22(4):2099–2111, Ago 1980.
- [12] S.A. Brazovski e N.N. Kirova. Excitons, polarons and bipolarons in conducting polymers. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 33(1):6–10, Jan 1981.
- [13] M. Angelopoulos. Conducting polymers in microelectronics. *IBM Journal of Research and Development*, 45(1):57, 2001.
- [14] A. G. MacDiarmid. Nobel lecture: isynthetic metalsj: a novel role for organic polymers. *Review of Moderns Physics*, 73(3):701–712, Set 2001.
- [15] H. Sirringhaus e et. al. Mobility enhancement in conjugated polymer field-effect transistors through chain alignment in a liquid-crystalline phase. *Applied Physics Letters*, 77(3):406, 2000.
- [16] I. N. Hulea e et. al. Tunable frohlich polarons in organic single-crystal transistors. *Nature Materials*, 5(12):982–986, Dez 2006.
- [17] Hari Singh Nalwa, editor. *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*, 4 Volume Set. Wiley, 1997.
- [18] Hari Singh Nalwa, editor. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. Academic Press, 2000.
- [19] J. Janata e M. Josowicz. Conducting polymers in electronic chemical sensors. *Nature Materials*, 2(1):19–24, Jan 2003.

-
- [20] L. Chen e et. al. Highly sensitive biological and chemical sensors based on reversible fluorescence quenching in a conjugated polymer. *Applied Biological Sciences*, 96(22):12287–12292, Out 1999.
- [21] H. Shirakawa e S. Ikeda. Preparation and morphology of as-prepared and highly stretch-aligned polyacetylene. *Synthetic Metals*, 1(2):175–184, Mar 1980.
- [22] T. Tomé e M. J. de Oliveira. *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*. Edusp, 2001.
- [23] J. B. Johnson. *Physical Review*, 32, 1928.
- [24] J. M. Leng e et. al. Optical probes of excited states in poly(p-phenylenevinylene). *Physical Review Letters*, 72(1):156–159, Jan 1994.
- [25] R. Kersting e et. al. Ultrafast field-induced dissociation of excitons in conjugated polymers. *Physical Review Letters*, 73(10):1440–1443, Sep 1994.
- [26] S. Barth e H. Bässler. Intrinsic photoconduction in ppv-type conjugated polymers. *Physical Review Letters*, 79(22):4445–4448, Dec 1997.
- [27] W. Graupner e et. al. Direct observation of ultrafast field-induced charge generation in ladder-type poly(para-phenylene). *Physical Review Letters*, 81(15):3259–3262, Oct 1998.
- [28] D. Moses e et. al. Mechanism of carrier generation in poly(phenylene vinylene): Transient photoconductivity and photoluminescence at high electric fields. *Physical Review B*, 54(7):4748–4754, Aug 1996.
- [29] Y. Nishihara e et. al. Direct observation of kinetics of dissociation of polaron pairs in electrical field. *Japanese Journal of Applied Physics*, 42:L538–L541, Mar 2003.

-
- [30] C. Soci e et. al. Charge-carrier relaxation dynamics in highly ordered poly(p-phenylene vinylene): Effects of carrier bimolecular recombination and trapping. *Physical Review B*, 72(24):245204, 2005.
- [31] Z. An, C. Q. Wu, e X. Sun. Dynamics of photogenerated polarons in conjugated polymers. *Physical Review Letters*, 93(21):216407, Nov 2004.
- [32] Y. Meng e et. al. Interchain coupling effects on dynamics of photoexcitations in conjugated polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 128(18):184903, 2008.
- [33] T. Virgili e et. al. Ultrafast intrachain photoexcitation of polymeric semiconductors. *Physical Review Letters*, 94(11):117402, 2005.
- [34] M. Pope e C. E. Swenberg. *Electronic Process in Organic Crystals*. 1982.
- [35] E. A. and Silinsh. *Organic Molecular Crystals*. 1982.
- [36] D. Moses e et. al. Mechanism of carrier photogeneration and carrier transport in molecular crystal tetracene. *Physical Review Letters*, 97(6):067401, 2006.
- [37] C. S. Pinheiro e G. M. e Silva. Use of polarons and bipolarons in logical switches based on conjugated polymers. *Physical Review B*, 65(9):094304, Feb 2002.
- [38] M. P. Lima e G. M. e Silva. Dynamical evolution of polaron to bipolaron in conjugated polymers. *Physical Review B*, 74(22):224304, 2006.
- [39] G. M. e Silva e A. Terai. Dynamics of solitons in polyacetylene with interchain coupling. *Physical Review B*, 47(19):12568–12577, Maio 1993.
- [40] Y. Hirano e Y. Ono. Photogeneration dynamics of a soliton pair in polyacetylene. *Journal of the Physical Society of Japan*, 67(11):3835–3843, Jun 1998.
- [41] S. H. Kim e et. al. Charge transport in a π -conjugated polymer: Generalized langevin equation analysis. *Physical Review B*, 61(23):15854–15857, Jun 2000.

-
- [42] M. R. Fernandes e et. al. Polaron and bipolaron transitions in doped poly(p-phenylene vinylene) films. *Thin Solid Films*, 474:279–284, Set 2005.
- [43] I. Sakellis, A. N. Papathanassiou, e J. Grammatikakis. Transformation of polarons to bipolarons in disordered matter. *Applied Physics Letters*, 92(22):222108, 2008.
- [44] G. M. e Silva. Electric-field effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymers. *Physical Review B*, 61(16):10777–10781, Abr 2000.
- [45] P. H. de Neto e G. S. e Silva. Photo-generation of polaron pairs in coupled chains of polyacetylene. *Theochem*, 852:11–14, Mar 2008.
- [46] Åsa Johansson e S. Stafström. Polaron dynamics in a system of coupled conjugated polymer chains. *Physical Review Letters*, 86(16):3602–3605, Apr 2001.
- [47] W. P. Su e J. R. Schrieffer. Soliton dynamics in polyacetylene. *PNAS*, 77:5626–5629, Out 1980.
- [48] A. Ruseckasa e et.al. Ultrafast photogeneration of inter-chain charge pairs in polythiophene films. *Chemical Physics Letters*, 322:136–142, Maio 200.
- [49] J. Ma, S. Li, e Y. Jiang. A time-dependent dft study on band gaps and effective conjugation lengths of polyacetylene, polyphenylene, polypentafulvene, polycyclopentadiene, polypyrrole, polyfuran, polysilole, polyphosphole, and polythiophene. *Macromolecules*, 35(3):1109–1115, Jan 2002.
- [50] P. H. D. Neto e et. al. Dynamics of photoexcitations with interchain coupling in conjugated polymers. *International Journal of Quantum chemistry*, 108:2442–2447, Jun 2008.

- [51] D. Moses, A. Dogariu, e A. J. Heeger. Ultrafast photoinduced charge generation in conjugated polymers. *Chemical Physics Letters*, 316(5-6):356–360, Jan 2000.
- [52] E. J. Mele. Transient structural response to photoexcitation in polyacetylene. *Physical Review B*, 26(12):6901–6908, Dez 1982.
- [53] S. Kivelson e W. Wu. Photoproduction of neutral soliton pairs in trans-(ch)_x. *Physical Review B*, 34(8):5423–5429, Out 1986.