

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Tese de Doutorado

**EFEITOS DE TEMPERATURA SOBRE A
MOBILIDADE DE PORTADORES DE CARGA
EM POLÍMEROS CONDUTORES**

WILIAM FERREIRA DA CUNHA

ORIENTADOR:

GERALDO MAGELA E SILVA

Brasília, 6 de abril de 2009

**EFEITOS DE TEMPERATURA SOBRE A MOBILIDADE
DE PORTADORES DE CARGA EM POLÍMEROS
CONDUTORES**

Por

William Ferreira da Cunha

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:

Geraldo Magela e Silva

(Orientador)IF-UnB

José Rildo de Oliveira Queiroz

IF-UFG

Artemis Marti Ceschin

ENE-UnB

Sebastiao William da Silva

IF-UnB

Ricardo Gargano

IF-UnB

Brasília,

Profa. Vanessa Carvalho de Andrade

Coordenadora de Pós-Graduação

Instituto de Física

Universidade de Brasília

“As academias coroam com igual zelo o talento e a ausência dele.”

*Carlos Drummond de
Andrade*

*Ao meu pai e minha
mãe, como um extra
do “pacote”.*

Agradecimentos

Agradeço à minha família. Meu pai, William, minha mãe, Luiza, minhas irmãs, sobrinha e tias. Esta foi mais uma etapa da vida que tenho a honra de compartilhar com vocês. Obrigado pela lição de amor que me dão constantemente.

Aos amigos professores Ricardo Gargano, Anderson Clayton e Geraldo Magela, meu orientador. Ao Pedro Henrique, companheiro nesta e em outras jornadas. Pessoas que sempre me avaliaram melhor do que eu mesmo tenho sido capaz.

Agradeço àquele que projetou o Universo com uma genialidade tal que manteve estrelas ora perto o suficiente para nos aquecer, ora longe o suficiente para manter nossa órbita. Tudo na medida e no tempo certo nos proporcionando vida.

Agradeço à Marina por esse ou aquele tipo de feito. Sem medida e no tempo certo. À Dani, amiga sincera para todas as horas. Ao Adoniel, nas palavras adaptadas de Mário Quintana, “nosso chato predileto”. Sérgio e Marianne, pelo bem que sempre desejam. Ao Guigui e Amanda, tão bons afilhados quanto pessoas. Maíra pelos telefonemas não atendidos. Padre pelas caminhadas e Mírian por empresta-lo. Ao Dr. Vavá e seus conselhos. Ao grande Gustavo, um agradecimento quatro semestres atrasado. À dinâmica família Spaniol: “muita conta” com Ednardo, “muita força” com Heldin e também à pequena Ana. Ao Dinei e à Gabi, pelo privilégio de participar da velha e nova vida. À Alessandra, pessoa de muito mais força do que imagina. Japonês e Deise, pelo Calvin. Nunca subestime o Calvin. Ao Aaron pelas idéias trocadas acerca do futuro. À nossa poetisa Simone. Ao Gorjohn e seus 106Kg. À Camilinha, moça arretada que sempre nos alegra. Aos primos Leonardo, Ricardo e Rodrigo e à Thaís: It’s Only Rock ’n’ Roll. Ao Luiz, que sua empolgação se mantenha nos trabalhos que ainda temos juntos pela frente. À Luana e sua inspiradora dedicação para com a Física. Ao Fábio e Valdir pelo curto futebol. Ao João, Luciano e Anderson, veteranos que continuam a me ensinar muito.

A todos aqueles cujos nomes aqui não constam, lembremos que amizade não se diz, se sente. Meu sentimento é de eterna gratidão a quem chamo de “amigo”.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

Nas últimas décadas, a utilização de polímeros condutores vem ganhando espaço na indústria de dispositivos eletrônicos devido às inúmeras vantagens — tais quais grande maleabilidade, condutividade controlada e baixo preço — que esses materiais apresentam. É sabido que a mobilidade de portadores de carga consiste numa grandeza essencial quando se interessa por características afetas à eficiência do dispositivo. Tal grandeza, entretanto, se mostra fortemente dependente da interação entre o dispositivo e o meio em que se insere, em especial aos efeitos de temperatura do meio. Neste trabalho, usa-se uma versão modificada do modelo SSH para se investigar os efeitos de temperatura sobre a mobilidade de portadores de carga em polímeros conjugados. Diferentes configurações foram simuladas como cadeias acopladas, impurezas e densidade variável de portadores, utilizando-se sempre como portador de carga típico, um pólaron carregado sob ação de um campo elétrico. Descreve-se o comportamento da mobilidade dos portadores sob diferentes regimes do sistema com a variação de temperatura. A partir deste estudo é possível obter padrões qualitativos da resposta da mobilidade com a temperatura em polímeros conjugados.

Abstract

In the last decades, conjugated polymer use has been increased in the electronic devices industry due to the advantages — such as high maleability, controlled conductivity and low price — these materials present. It is a well known fact that charge carrier mobility consists in an essencial quantity when it concerns devices efficiency. This quantity, however, presents a strong interaction with the media, specially related to temperature effects. In this work, a modified version of the SSH model is used in order to investigate temperature effects over the charge carriers mobility in conjugated polymers. Various configurations such as coupled chains, presence of impurity and variable carrier density were considered. A charged polaron traveling through the lattice under the action of an electric field is taken as the typical charge carrier. The charge carriers mobility behavior with temperature variation is described for different systems regimes. It was possible to obtain qualitative response pattern between mobility and temperature for conjugated polymers.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Origem dos polímeros condutores	1
1.2	O Poliacetileno	2
1.3	Sólitons, pólarons e bipólarons	6
1.4	Condução Polimérica	11
1.4.1	Aplicações Tecnológicas	11
1.4.2	Aplicações Biológicas	12
1.4.3	Efeitos de Temperatura	13
2	Modelamento Teórico	15
2.1	Problema de Muitos Corpos	16
2.2	Anti-simetria da Função de Onda	18
2.3	Segunda Quantização	20
2.4	Modelo Tight-Binding	24
2.5	Equação de Langevin	25
3	O Modelo SSH Modificado	28
3.1	Implementação do Campo Elétrico e a Quebra de Simetria	29
3.2	Extensão do Modelo para a Inclusão da Temperatura	33
3.3	Duas Cadeias e Impurezas	36

4	Mobilidade de Portadores de Carga e dos Sistemas Tratados	38
4.1	Mobilidade	38
4.2	Organização do trabalho	41
4.3	Parâmetros utilizados	42
5	Dependência da Mobilidade de Portadores Livres em Simetrias Dis-	
	tintas com a Temperatura	44
5.1	Simetria Trans	46
5.2	Simetria Cis	52
5.3	Densidade de Portadores	57
6	Dependência da Mobilidade de Portadores Confinados com a Tem-	
	peratura	62
6.1	Cadeia Simples	64
6.2	Cadeias Acopladas	71
7	Conclusões e Perspectivas	77
	Referências	89
	Apêndice A	90

Lista de Figuras

1.1	Estrutura do <i>trans</i> -Poliacetileno	4
1.2	Isômeros do Poliacetileno	5
1.3	Exemplo de alguns polímeros conjugados	5
1.4	As duas diferentes disposições de uma cadeia de <i>trans</i> -poliacetileno.	7
1.5	Representação de um Sóliton	8
1.6	Configurações das bandas de energia características de um Sóliton	8
1.7	Representação de um Pólaron	10
1.8	Configurações das bandas de energia características de um Pólaron	10
1.9	Configurações das bandas de energia características de um Bipólaron	11
2.1	Configuração definindo a notação usada pelo hamiltoniano de muitos corpos	16
3.1	Coordenada de deslocamento u descrevendo a dimerização.	29
5.1	Evolução temporal da densidade de carga para 150K.	48
5.2	Evolução temporal da densidade de carga para 300K.	49
5.3	Níveis de energia para 150K.	51
5.4	Níveis de energia para 300K.	52
5.5	Evolução Temporal do Parâmetro de Ordem para o caso de 50K	55
5.6	Evolução Temporal do Parâmetro de Ordem para o caso de 300K	55
5.7	Posição vs. tempo para ambos os regimes.	56

5.8	Evolução temporal da densidade de carga para o caso de 50K.	57
5.9	Densidade de carga para um conjunto de três Pólarons submetidos a 50K.	59
5.10	Posição dos Pólarons como função do tempo	60
6.1	Densidade de Carga para um campo de $2mV/\text{Å}$: (a) T=0 (b) T=50K	68
6.2	Densidade de Carga para um campo de $4mV/\text{Å}$: (a) T=0 (b) T=50K	69
6.3	Níveis de Energia para o campo de $4mV/\text{Å}$	70
6.4	Configuração do Sistema	72
6.5	Densidade de Carga para T=0 : Cadeia 1 na parte inferior e Cadeia 2 na parte superior	74
6.6	Densidade de Carga para T=50K : Cadeia 1 na parte inferior e Cadeia 2 na parte superior	76

Capítulo 1

Introdução

Neste capítulo apresenta-se um apanhado histórico contendo o objeto desse trabalho: os polímeros condutores. Uma breve visão sobre os portadores de carga nestes materiais é dada para a compreensão do seu mecanismo de condução. Por fim algumas aplicações para esses materiais são revistas como justificativa da necessidade de tratamento térmico da rede.

1.1 Origem dos polímeros condutores

Durante décadas, os polímeros orgânicos — formados basicamente por átomos de carbono e hidrogênio — foram considerados exemplos típicos de materiais isolantes. É sabido que a reatividade química do carbono é bastante variada dando origem a uma enorme gama de compostos (sejam eles orgânicos ou não) com propriedades bem distintas. Apesar dessa imensa variedade de materiais orgânicos, vários deles utilizados desde o século XIX na indústria química e farmacêutica, casos de condutividade elétrica associados a substâncias orgânicas eram desconhecidos até os anos 60. No início dessa década, Fred Wudl sintetizou pela primeira vez sais de

tetratiofuevaleno (TTF), um composto doador de elétrons.

A partir de então, o tema de condutividade orgânica ganhou grande força na comunidade científica. Em 1973, diversos grupos de pesquisa obtiveram simultaneamente um cristal orgânico altamente condutor por meio da combinação entre o TTF e o tetracianoquinodimetano (TCNQ), uma conhecida molécula orgânica aceitadora de elétrons. Nesse cristal, as moléculas de TTF e TCNQ, que possuem geometria plana, se dispõem em colunas alternadas e paralelas. A interação dentro dessas colunas ocorre devido à transferência eletrônica entre as moléculas de cada par TTF/TCNQ, sendo portanto um modelo de condutividade unidimensional. Outros cristais orgânicos obtidos pela combinação entre moléculas doadoras e receptoras de elétrons foram posteriormente sintetizados e a essa família de condutores orgânicos deu-se o nome genérico de “cristais condutores por transferência de carga”.

A descoberta de condutividade nos cristais de transferência de carga deu lugar a novos esforços, tanto no sentido da compreensão dos mecanismos de condução quanto na busca de outros exemplares de materiais orgânicos condutores. Em 1971, esse segundo tipo de esforço deu bons frutos quando Hideki Shirakawa obteve a síntese do poliacetileno $(CH)_x$ [1], abrindo as portas para uma nova geração de polímeros condutores, a saber, os polímeros conjugados [2].

1.2 O Poliacetileno

O poliacetileno consiste numa cadeia longa de átomos de carbono, cada um ligado lateralmente a dois carbonos e a um hidrogênio num arranjo tipicamente linear. Teoricamente é o mais simples dos polímeros condutores. Esse polímero havia sido objeto de grande controvérsia teórica já nas décadas de 30 e 40, relativa ao papel desempenhado pelos elétrons pi.

Essa controvérsia era sustentada pelos dois diferentes pontos de vista em relação a estrutura do poliacetileno:

- Caso o poliacetileno se apresentasse sob a forma de um polímero regular, a nuvem de elétrons π estaria delocalizada a exemplo do que ocorre para o benzeno. Assim sendo, os comprimentos das ligações tenderiam a se igualar resultando numa simetria tal que a única banda resultante estaria semipreenchida, como num metal.
- Se a cadeia fosse “conjugada” - ou seja, caso as ligações entre átomos de carbono se alternassem entre duplas e simples - haveria formação de um *gap* de energia entre o último estado eletrônico ocupado e o primeiro vazio, caracterizando propriedades semicondutoras. A existência de ligações duplas e simples alternadas gera diferentes distâncias entre os sítios: uma menor distância entre carbonos é atingida por aqueles ligados pelas insaturações em relação à maior distância entre os grupos ligados somente por elétrons σ (dimerização).

O fim da controvérsia só se deu na década de 50 quando Rudolph Peierls [3] enunciou seu famoso teorema:

“Qualquer condutor unidimensional é instável, sujeito a transformações estruturais que podem torna-lo semicondutor.”

Assim sendo, o Teorema de Peierls, ao menos teoricamente decidiu a contenda em favor da segunda frente anteriormente enunciada, que afirmava ser a estrutura alternante mais estável, mostrada na figura 1.1. Tal solução de polímero conjugado implica uma cadeia de poliacetileno possuir fraco acoplamento com relação à cadeia vizinha, o que por sua vez gera um material flexível e de alta impedância mecânica.

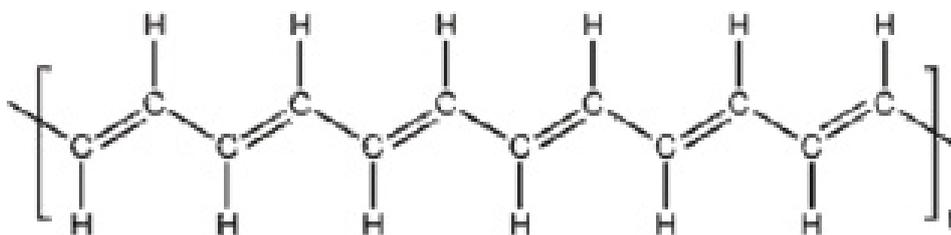


Figura 1.1: Estrutura do *trans*-Poliacetileno

Por meio da utilização dos catalizadores de Ziegler-Natta, o grupo de Shirakawa obteve o poliacetileno inicialmente na forma de um filme fino que se oxidava rapidamente [4]. Imediatamente, resultados experimentais demonstraram a existência de dois diferentes isômeros para o composto.

O poliacetileno poderia se apresentar em configuração “cis” ou “trans”, sendo essa última termodinamicamente mais estável. Além disso, verificou-se que a configuração “trans” do poliacetileno possuía condutividade variável quando tratado sob a exposição de diversas substâncias. Mais ainda, esse processo de “dopagem” era reversível, ou seja, voltando à condição de concentração de impurezas original, a condutividade também retornava ao seu valor inicial. Assim sendo, observava-se um grande controle sobre a condutividade desses materiais.

Após o advento do poliacetileno, muitos outros polímeros condutores orgânicos foram sintetizados. Alguns desses compostos estão representados na figura 1.3. Ainda que todos esses possuíssem estruturas mais complexas do que o poliacetileno, um fato comum a todos era a alternância entre ligações duplas e simples. Ademais, todos esses materiais se comportavam como o poliacetileno no sentido de possuírem caráter de semicondutores quando puros e poder adquirir reversivelmente, via dopagem, condutividade até níveis metálicos.

Para se explicar a diversidade desses resultados experimentais, um novo

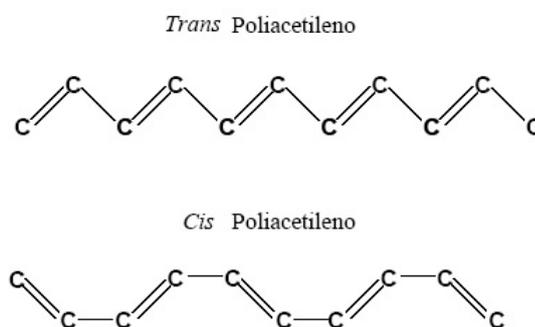


Figura 1.2: Isômeros do Poliacetileno

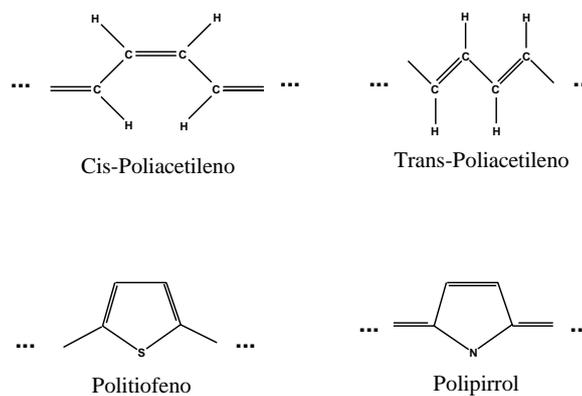


Figura 1.3: Exemplo de alguns polímeros conjugados

modelo de condução deveria ser proposto. Com efeito, novas estruturas, que não elétrons ou buracos, deveriam ser responsáveis pela condução nesse tipo de material. Em particular se observou que os portadores de carga nesses materiais possuíam características distintas quando comparados àquelas dos metais ou semicondutores usuais.

1.3 Sólitons, pólarons e bipólarons

A investigação das propriedades tão diversas dos polímeros condutores, quando comparados aos condutores usuais, levou a comunidade científica à consideração de novos tipos de portadores de carga.

Já no início da década de 60 eram reconhecidos novos tipos de excitações além dos usuais elétrons e buracos. Tais excitações estariam presentes em condutores dimerizados e consistiriam de uma parede de domínio separando as regiões de diferentes ligações. Eram os chamados “*misfits*”.

Somente em 1979, trabalhando separadamente o grupo de Rice e de Su, Schrieffer e Heeger puderam mostrar que o comprimento dessa excitação não linear (assim chamados “*misfits*”) alcançava muitos sítios na molécula. Esse fato, além de possibilitar a descrição da excitação por um modelo contínuo, leva a alguns efeitos qualitativos importantes [2]:

- A variação da energia do sistema com o movimento da parede de domínio pela cadeia é muito pequena. Dessa forma conclui-se que a excitação não linear é livre para se deslocar na rede.
- O grande comprimento da excitação resultava numa massa efetiva muito pequena (massa da ordem daquela dos portadores usuais), levando essa parede de domínio a ser caracterizada como um objeto quântico.

As paredes de domínio são estruturas não lineares que preservam seu perfil ao se propagarem. Devido à forma e representação funcional de tais estruturas, elas foram posteriormente denominadas “sólitons”, numa analogia aos sólitons topológicos ideais, soluções da equação KdV [5]. De fato, sólitons topológicos ideais são obtidos quando se consideram cadeias muito longas, e possuem propriedade de não deformação [6].

Para se definir um sólito, considere uma cadeia de poliacetileno como a da figura 1.4 onde seus monômeros são indexados por $1, 2, 3, \dots$. O poliacetileno se apresenta dimerizado onde a ligação mais curta é representada por $=$ enquanto a mais longa é representada por $-$. As cadeias podem se dimerizar sob os dois arranjos possíveis da figura 1.4.



FASE A



FASE B

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

Como todos os monômeros são idênticos e a cadeia é longa o suficiente para se desprezar efeitos de borda, conclui-se que as energias das duas fases são iguais, remetendo a uma dupla degenerescência do estado totalmente dimerizado do poliacetileno [7].

No início da década de 80, Su [6] propôs o primeiro modelo eficiente desse novo tipo de condução. Nesse, o sólito aparecia naturalmente como solução associada a essa dupla degenerescência do estado dimerizado da cadeia de poliacetileno.

No poliacetileno, um sólito corresponde a uma mudança no padrão de ligações duplas e simples. Conforme a descrição acima isso corresponderia à mudança entre as fases A e B da figura 1.4. Devido a tal mudança de fase, um sólito pode ser esquematicamente representado pela figura 1.5. Naturalmente, trata-se de uma representação gráfica visto que, como argumentado anteriormente, tal defeito possui comprimento de muitos sítios em uma cadeia real.

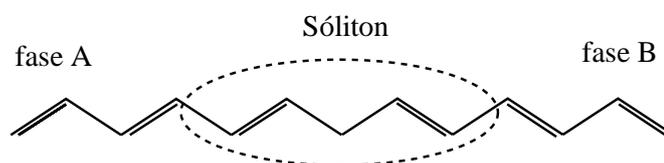


Figura 1.5: Representação de um Sóliton

Essas quasi-partículas são energeticamente caracterizadas pela presença de um estado próximo ao centro do gap. No caso de um sóliton neutro, esse estado é ocupado por um único elétron e, alternativamente, se o sóliton for negativamente carregado, dois elétrons se emparelham para ocupar esse estado. Como todos outros elétrons do sistema estão emparelhados, segue que sólitons neutros possuem spin $\pm 1/2$ e sólitons carregados têm spin nulo. Tais configurações das bandas energéticas são representadas na figura 1.6.

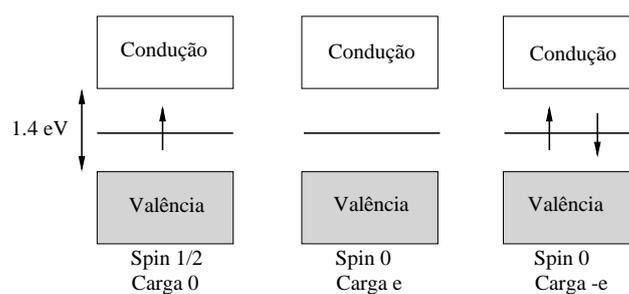


Figura 1.6: Configurações das bandas de energia características de um Sóliton

Resultados interessantes foram obtidos nessa mesma linha de pesquisa em trabalhos experimentais que mostravam ausência de spin dos portadores de carga

em polímeros como polipirrol, politiofeno e no cis-poliacetileno. A proximidade da estrutura desses polímeros, entre outros, em relação ao poliacetileno, ensejou estudos acerca da estrutura de bandas [8].

Por outro lado, considerações sobre simetria levaram Brazovskii e Kirova [9] a demonstrar em seu trabalho do início de 1980, a impossibilidade da existência de excitações não lineares sem carga em tais polímeros. Sólitons neutros não seriam possíveis porque a mesma degenerescência das fases A e B para o trans-poliacetileno — que segundo Su [7] seria o fato gerador da solução do tipo sóliton — não se apresenta nesses outros polímeros. Logo, os portadores de carga para tais polímeros conjugados deveriam ser de outra natureza. Em particular pode ser observado que a solução onde se apresentam dois sólitons ligados formando o que se costuma denominar pólarons ou bipolarons era suficiente para caracterizar os resultados observados.

No caso dos polímeros condutores pode-se entender um pólaron como sendo um estado ligado de um par de sólitons. Em geral, quando um elétron se move num cristal iônico, sua vizinhança será polarizada pela atração de íons positivos e repulsão de íons negativos. O movimento relativo entre os íons de cargas opostas gera um campo de polarização que acaba por afetar o próprio movimento do elétron [10]. Esse fenômeno é denominado “pólaron”. O termo pólaron é usado para denotar um estado eletrônico localizado acompanhado da respectiva distorção da rede. Ou seja, um pólaron é uma quasi-partícula oriunda da interação entre elétrons e fônons, manifestada na forma de uma distorção da rede, como mostra a figura 1.7.

Diferentemente dos sólitons, o espectro do pólaron é descrito pelo estreitamento dos níveis de energia do interior do *gap*. Uma vez que podemos entender o pólaron como uma associação entre sólitons (um neutro com um carregado), essa estrutura exhibe spin 1/2 podendo apresentar carga $\pm e$, como mostra a figura 1.8. Assim, pólarons respondem simultaneamente a campos elétricos e magnéticos.

Interações elétron-rede geram ainda um terceiro tipo de portador para polímeros

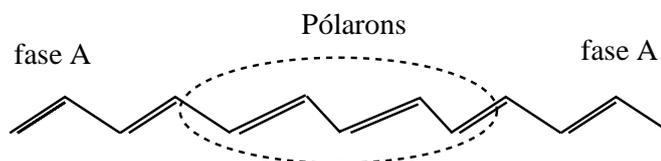


Figura 1.7: Representação de um Pólaron

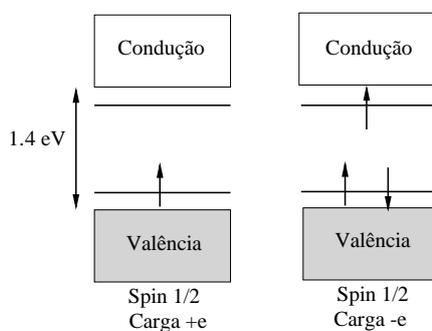


Figura 1.8: Configurações das bandas de energia características de um Pólaron

conjugados, os chamados “bipólarons”. Esses podem ser descritos como um par de sólitons carregados possuindo, pois, carga $\pm 2e$ e spin nulo. A característica do perfil energético dessas estruturas é percebida pelo estreitamento mais acentuado dos níveis de energia interiores ao gap, como se observa na figura 1.9, remetendo a uma distorção mais intensa da rede.

No fim do século passado, a descrição de tais portadores levou à realização de experimentos com resultados surpreendentemente úteis [11, 12]. As propriedades dinâmicas dessas quasi-partículas, suas interações com o meio e com outras estruturas é que fazem com que os materiais chamados polímeros conjugados exibam propriedades interessantes. Nesse sentido, é importante o estudo da interação des-

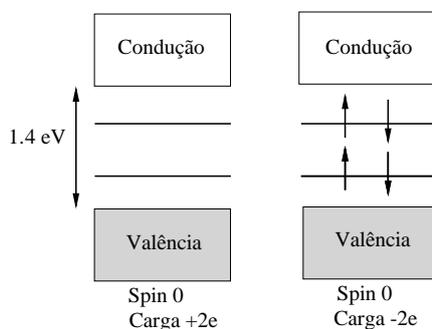


Figura 1.9: Configurações das bandas de energia características de um Bipólaron

sas estruturas com grandezas fundamentais — como a temperatura — que descrevem o meio externo, principalmente do ponto de vista de aplicações tecnológicas.

1.4 Condução Polimérica

1.4.1 Aplicações Tecnológicas

A eletroluminescência em compostos orgânicos é conhecida desde o início dos anos 50 quando Bernanose [13] observou o efeito em filmes finos de acridina laranja e quiracridina. Em 1960, foram desenvolvidas células eletroluminescentes de corrente alternada, usando dopagem. Sob certas condições, emissão luminosa semelhante é observada quando uma tensão é aplicada a uma camada fina de um filme polimérico de condutor orgânico. O aumento da condutividade observado por dopagem em condutores orgânicos significa que uma menor tensão pode ser aplicada para a geração da mesma intensidade luminosa. Esse fato levou ao desenvolvimento de painéis planos utilizando LEDs orgânicos (OLEDs), painéis solares entre muitos outros dispositivos.

Atualmente muitos dispositivos eletrônicos baseados em condução polimérica são fabricados. Um fato que, por muito tempo, obstruiu a ampla utilização de OLEDs para a construção de monitores foi o advento praticamente simultâneo dos LCD na década de 70. Apesar de essa tecnologia ter inibido por muito tempo a utilização dos polímeros condutores, nos últimos tempos características como flexibilidade, melhor resolução, economia de energia e possibilidade de obtenção de dispositivos compactos vem popularizando o uso de polímeros condutores.

Nos últimos anos tem se tornado comum também o uso de polímeros na construção de transistores de filmes finos (TFT) [?], o que por si só permite que no futuro o uso desses materiais possa vir a se generalizar.

Polímeros condutores podem ser encontrados também na construção de nanofibras, portas lógicas, circuitos moleculares e mesmo para células foto-elétricas.

1.4.2 Aplicações Biológicas

Polímeros condutores tais quais a DOPA melanina estão presentes na maioria dos tecidos de mamíferos onde processos de condução elétrica ou transdução entre sinais luminosos e sonoros são necessários, quais sejam, pele, olhos, ouvidos e cérebro. A condutividade elétrica e fenômenos associados, como forte acoplamento elétron-fônon para esses polímeros são possivelmente associados aos mecanismos de absorção luminosa e às interações auditivas [14].

Uma outra interessantíssima aplicação, já na interface da medicina, se refere à construção de músculos artificiais. Nota-se que alguns tipos de polímeros condutores possuem a propriedade de se expandir e contrair conforme o potencial elétrico aplicado (via pH do meio), em exata analogia com os músculos naturais. Alguns experimentos otimistas demonstram a viabilidade de se testar esse tipo de mecanismos em pessoas dentro de poucas décadas [15].

1.4.3 Efeitos de Temperatura

Com os avanços, tanto teóricos como experimentais dos polímeros condutores, a utilização desses materiais na indústria torna-se cada vez mais presente. O aumento da relevância da participação de dispositivos eletrônicos fabricados a partir de polímeros condutores, torna maior também a necessidade de uma descrição detalhada da aplicabilidade desses dispositivos no meio que se inserem. O estudo desse tipo de material tem sido realizado sob muitos aspectos, teóricos ou aplicados como em [16–21]. O interesse biológico e da medicina torna tal estudo um assunto de ponta na comunidade científica em diversas áreas.

O referido estudo acerca do uso dos dispositivos no meio que se inserem passa, portanto, pela necessidade da descrição dos condutores num ambiente físico termodinamicamente bem estabelecido. Para os condutores orgânicos, pode-se supor que a variável termodinâmica de maior relevância em relação aos processos de condução seja a temperatura uma vez que são sólidos de “volume” definido no modelo (unidimensional) como será visto adiante [7]. Esse fato se dá devido à temperatura ser uma grandeza que permite uma medida padronizada da energia térmica do sistema. Dessa forma, na presença de um regime térmico definido, os portadores de carga se comportarão de tal maneira a fazer o material exibir propriedades bem distintas.

Como a idéia é o estudo da influência do meio sobre os portadores de carga que se deslocam na cadeia, é natural se considerar os efeitos que esse meio gera na rede. Isso porque primeiramente, a própria existência dos portadores é resultado do acoplamento eletrônico com a rede. Ademais, a cadeia perturbada gera efeitos de fundamental importância sobre qualquer ente que nela trafegue.

Efeitos de temperatura são raramente tratados na literatura afeta a polímeros conjugados. Com efeito, é usual trabalhar-se nessa área como se faz em estado sólido:

a zero Kelvin. É o objetivo deste trabalho realizar pela primeira vez uma descrição qualitativa da influência de regimes de temperatura sobre os portadores de carga, seus mecanismos de condução e subsequente efeito macroscópico sobre os polímeros conjugados, mostrando que no caso desses materiais as excitações térmicas são bastante relevantes.

Mostra-se que, a partir de uma implementação de temperatura razoavelmente simples e computacionalmente barata, resgata-se, qualitativamente, de uma forma mais realista os resultados experimentais. É importante notar que, nesse sentido, este é um trabalho de vanguarda na área visto que simula-se sistemas não triviais submetidos a temperaturas conhecidas, analisando o comportamento de uma importante grandeza do ponto de vista de aplicações: a mobilidade.

Capítulo 2

Modelamento Teórico

Este capítulo apresenta a formulação teórica e as ferramentas matemáticas utilizadas na compreensão e tratamento dos fenômenos explorados na parte introdutória do trabalho.

O capítulo se inicia com a consideração do problema de muitos corpos, que é o modelo a ser adotado para o sistema ora em estudo. Em seguida apresenta-se a forma na qual os estados deverão ser tratados conforme a anti-simetria da função de onda. Posteriormente, dedica-se uma seção à Segunda Quantização — formalismo que se mostra adequado ao tratamento dos sistemas propostos. A próxima etapa refere-se a uma explicação sobre o Modelo de Tight-Binding, base do modelo a ser utilizado na descrição dos polímeros condutores. O capítulo se encerra com uma revisão da Equação de Langevin a ser utilizada nesse trabalho com vistas à inclusão de efeitos de temperatura no Modelo SSH, que será assunto do próximo capítulo.

O presente capítulo é fundamental para a compreensão do modelo a ser apresentado no capítulo seguinte: o modelo SSH modificado. Apresenta-se tanto a linguagem matemática na qual o modelo é descrito como também a ferramenta usada na principal modificação do modelo, a saber, a inclusão da temperatura.

2.1 Problema de Muitos Corpos

O objeto do trabalho tratado são polímeros. Esses materiais, por definição, consistem num conjunto grande de monômeros que por sua vez são formados de vários núcleos e elétrons e, portanto, devem ser quanticamente tratados via uma equação de Schrödinger dependente do tempo para muitos corpos, qual seja

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

Para tal, define-se, conforme a figura [2.1], a distância entre um par de elétrons “i” e “j” como $r_{ij} = |r_i - r_j|$; entre dois núcleos “A” e “B” como $R_{AB} = |R_A - R_B|$ e entre um elétron “i” e um núcleo “A” como $r_{iA} = |r_i - R_A|$.

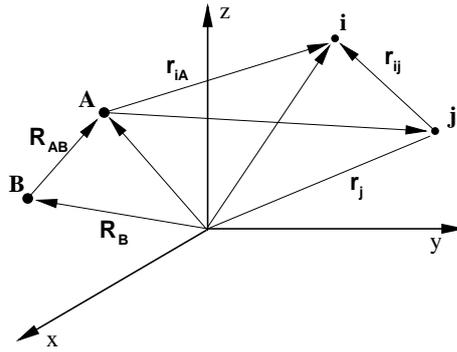


Figura 2.1: Configuração definindo a notação usada pelo hamiltoniano de muitos corpos

Definida tal notação, o hamiltoniano de muitos corpos do problema, a ser utilizado na equação de Schrödinger eletrônica, torna-se:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Onde considerou-se unidades atômicas, e na qual M_A é a massa do núcleo e Z_A seu número atômico. Os sub-índices “i” e “A” do laplaciano dizem respeito a diferenciação em relação às coordenadas eletrônicas e nucleares respectivamente.

Os primeiros desses operadores são uma soma de operadores de uma partícula, da forma

$$O_1 = \sum_{i=1}^N h(i), \quad (2.3)$$

em que $h(i)$ representa qualquer operador que envolva somente variáveis da i -ésima partícula. No presente caso esse tipo de operador se identifica com

$$\mathcal{H}_1 = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{R_{iA}}. \quad (2.4)$$

Em outros termos, esse tipo de operador contém variáveis dinâmicas que dependem apenas da posição ou momentum da partícula em questão. O primeiro dos termos desse operador de uma partícula descreve a energia cinética eletrônica enquanto o segundo corresponde à energia cinética nuclear.

O segundo tipo de operador considerado em teoria de muitos corpos é obtido pela soma de operadores de duas partículas como

$$O_2 = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N v(i, j), \quad (2.5)$$

no qual $v(i, j)$ representa qualquer operador que depende da posição ou do momentum da i -ésima e da j -ésima partícula. Naturalmente essa classe de operadores tem como representante no sistema tratado a quantidade

$$\mathcal{H}_2 = - \sum_{A=1}^M \frac{\nabla_A^2}{2M_A} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.6)$$

que é composta de termos representativos de interação coulombiana. O primeiro fator se dá devido a atração elétron-núcleo enquanto os dois últimos referem-se, respectivamente, à repulsão elétron-elétron e núcleo-núcleo.

2.2 Anti-simetria da Função de Onda

A principal restrição a ser imposta sobre as funções de onda decorre de um dos postulados da Mecânica Quântica, a saber, o Princípio da Antissimetria de Férmions.

Segundo tal princípio, uma função de onda de muitos elétrons deve ser anti-simétrica com relação a uma inversão de coordenadas x (posição e spin) de quaisquer dois elétrons, de forma que:

$$\Psi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Psi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N). \quad (2.7)$$

Define-se um spin orbital $\lambda(x)$ como a função de onda de um único elétron composta de uma parte espacial ($\psi(r)$) e outra referente ao spin do elétron ($\alpha(\omega)$ ou $\beta(\omega)$).

$$\lambda(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi'(r)\beta(\omega) \end{cases} \quad (2.8)$$

Considere, inicialmente, um sistema de N elétrons sem interação mútua. O hamiltoniano deve ser do tipo de uma partícula

$$\mathcal{H}_1 = \sum_{i=1}^N h(i),$$

em que $h(i)$ corresponde à energia cinética do elétron. Nesse caso, a equação de Schrödinger é separável como

$$h(i)\lambda_j(x_i) = \varepsilon_j\lambda_j(x_i). \quad (2.9)$$

Assim, a função de onda de N elétrons não interagentes é dada pelo produto das funções de onda dos orbitais eletrônicos: o chamado “Produto de Hartree”:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \lambda_i(x_1)\lambda_j(x_2)\dots\lambda_k(x_N). \quad (2.10)$$

A função dada pelo produto de Hartree não satisfaz o princípio da anti-simetria mas serve como base de obtenção das funções corretas, como se mostra a seguir.

Considere dois elétrons ocupando os orbitais λ_i e λ_j . A função de onda que representa o elétron “um” no orbital λ_i e o elétron “dois” no orbital λ_j é

$$\Psi_{12}(x_1, x_2) = \lambda_i(x_1)\lambda_j(x_2). \quad (2.11)$$

Já a função do elétron “um” no orbital λ_j e do elétron “dois” no orbital λ_i

$$\Psi_{21}(x_1, x_2) = \lambda_i(x_2)\lambda_j(x_1). \quad (2.12)$$

Tomando, então, uma combinação linear de 2.11 e 2.12, pode-se obter uma função anti-simétrica da seguinte forma

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\lambda_i(x_1)\lambda_j(x_2) - \lambda_i(x_2)\lambda_j(x_1)] \quad (2.13)$$

que naturalmente obedece a $\Psi(x_1, x_2) = -\Psi(x_2, x_1)$, se anulando quando $i = j$.

Observe que a função 2.13 pode ser escrita na forma de um determinante do tipo

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \lambda_i(x_1) & \lambda_j(x_1) \\ \lambda_i(x_2) & \lambda_j(x_2) \end{vmatrix}, \quad (2.14)$$

que é chamado Determinante de Slater [22].

Para um sistema de N elétrons, a generalização de 2.14 é

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \lambda_i(x_1) & \lambda_j(x_1) & \dots & \lambda_k(x_1) \\ \lambda_i(x_2) & \lambda_j(x_2) & \dots & \lambda_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \lambda_i(x_N) & \lambda_j(x_N) & \dots & \lambda_k(x_N) \end{vmatrix}, \quad (2.15)$$

na qual $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ é um fator de normalização.

Essa última forma da função de onda obedece o requisito de anti-simetria e é a adotada no desenvolvimento da teoria usando a notação abreviada de se explicitar a diagonal principal do determinante. Assim, adota-se a notação segundo a qual 2.15 é representada por

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\lambda_i(x_1)\lambda_j(x_2)\dots\lambda_k(x_N)\rangle. \quad (2.16)$$

A representação aqui obtida é física e matematicamente adequada ao tratamento do problema proposto. Entretanto, segundo o aspecto operacional é útil que se desenvolva uma formulação que permita uma manipulação mais eficiente do problema de muitos corpos, o que é feito na seção seguinte com a introdução da Segunda Quantização.

2.3 Segunda Quantização

Por meio do formalismo da segunda quantização, a propriedade de anti-simetria da função de onda é associada a determinados operadores, não se fazendo necessária a utilização explícita de determinantes.

O estudo dessa metodologia começa pela definição de um estado de referência no espaço de Hilbert $|\ \rangle$. Tal quantidade representa um estado vazio com nenhuma quasi-partícula presente e será doravante denominado “estado de vácuo”.

O procedimento seguinte consiste na definição do operador a_λ e seu adjunto a_λ^\dagger a partir de sua atuação sobre o estado de vácuo, da seguinte forma:

$$a_\lambda |\ \rangle = 0. \quad (2.17)$$

e

$$\prod_{i=1}^N a_{\lambda_i}^\dagger |\ \rangle = |\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_N\rangle \quad (2.18)$$

Devido a tais propriedades, denominam-se a_λ operador de destruição e a_λ^\dagger de operador de criação. Associando um orbital a cada um dos operadores desse último tipo, temos, segundo 2.18, que $a_{\lambda_i}^\dagger$ cria um elétron no orbital λ_i .

É importante observar a correta ordem de aplicação dos operadores, uma vez que

$$a_{\lambda_i}^\dagger a_{\lambda_j}^\dagger | \lambda_k \dots \lambda_l \rangle = a_{\lambda_i}^\dagger | \lambda_j \lambda_k \dots \lambda_l \rangle = | \lambda_i \lambda_j \lambda_k \dots \lambda_l \rangle \quad (2.19)$$

e

$$a_{\lambda_j}^\dagger a_{\lambda_i}^\dagger | \lambda_k \dots \lambda_l \rangle = a_{\lambda_j}^\dagger | \lambda_i \lambda_k \dots \lambda_l \rangle = | \lambda_j \lambda_i \lambda_k \dots \lambda_l \rangle = - | \lambda_i \lambda_j \lambda_k \dots \lambda_l \rangle, \quad (2.20)$$

o que resgata a anti-simetria do determinante de Slater.

Definindo o anticomutador

$$\{a_{\lambda_i}^\dagger, a_{\lambda_j}^\dagger\} \equiv a_{\lambda_i}^\dagger a_{\lambda_j}^\dagger + a_{\lambda_j}^\dagger a_{\lambda_i}^\dagger, \quad (2.21)$$

obtem-se das expressões anteriores que

$$\{a_{\lambda_i}^\dagger, a_{\lambda_j}^\dagger\} = 0 \Rightarrow a_{\lambda_i}^\dagger a_{\lambda_j}^\dagger = -a_{\lambda_j}^\dagger a_{\lambda_i}^\dagger. \quad (2.22)$$

Finalmente, tomando $j = i$ em 2.22 obtém-se

$$a_{\lambda_i}^\dagger a_{\lambda_i}^\dagger = -a_{\lambda_i}^\dagger a_{\lambda_i}^\dagger = 0, \quad (2.23)$$

que é a manifestação, nesse formalismo, do Princípio da Exclusão de Pauli, segundo o qual não é possível criar dois elétrons no mesmo spin-orbital λ_i . Partindo do operador de destruição, a mesma investigação permite se chegar à conclusão natural de que não é possível destruir um elétron de um orbital que esteja vazio.

Resta a análise da situação na qual os dois tipos de operadores atuam como um produto aplicado ao mesmo estado. Considere, inicialmente, um determinante

arbitrário $|\lambda_k \dots \lambda_l\rangle$ no qual o spin orbital λ_i não esteja ocupado. A análise da atuação do operador $a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i$ sobre tal estado se dá como a seguir:

$$\begin{aligned}
 (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |\lambda_k \dots \lambda_l\rangle &= a_i a_i^\dagger |\lambda_k \dots \lambda_l\rangle \\
 &= a_i |\lambda_i \lambda_k \dots \lambda_l\rangle \\
 &= |\lambda_k \dots \lambda_l\rangle.
 \end{aligned} \tag{2.24}$$

Por outro lado, caso o estado λ_i esteja ocupado, tem-se

$$\begin{aligned}
 (a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |\lambda_k \dots \lambda_i \dots \lambda_l\rangle &= a_i^\dagger a_i |\lambda_k \dots \lambda_i \dots \lambda_l\rangle \\
 &= -a_i^\dagger a_i |\lambda_i \dots \lambda_k \dots \lambda_l\rangle \\
 &= -a_i^\dagger |\dots \lambda_k \dots \lambda_l\rangle \\
 &= -|\lambda_i \dots \lambda_k \dots \lambda_l\rangle \\
 &= |\lambda_k \dots \lambda_i \dots \lambda_l\rangle.
 \end{aligned} \tag{2.25}$$

Juntando as expressões 2.25 e 2.24 numa só relação

$$a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i \equiv \{a_i, a_i^\dagger\} = 1. \tag{2.26}$$

Considerando o caso mais geral no qual deseja-se aplicar o operador $a_j a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j$ para $i \neq j$, tem-se que, diferentemente do caso anterior, a aplicação desse operador sobre um determinante genérico só poderá ser não nula caso o orbital λ_i esteja presente (caso contrário a_i tentaria destruir um orbital que não existe) e o orbital λ_j não esteja (caso contrário a_j^\dagger tentaria criar outro elétron no mesmo spin orbital).

Aplicando o operador desejado no determinante que obedeça às referidas

restrições

$$\begin{aligned}
(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) | \lambda_k \dots \lambda_i \dots \lambda_l \rangle &= -(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) | \lambda_i \dots \lambda_k \dots \lambda_l \rangle \\
&= -a_i | \lambda_j \lambda_i \dots \lambda_k \dots \lambda_l \rangle - a_j^\dagger | \dots \lambda_k \dots \lambda_l \rangle \\
&= a_i | \lambda_i \lambda_j \dots \lambda_k \dots \lambda_l \rangle - | \lambda_j \dots \lambda_k \dots \lambda_l \rangle \\
&= | \lambda_j \dots \lambda_k \dots \lambda_l \rangle - | \lambda_j \dots \lambda_k \dots \lambda_l \rangle \\
&= 0
\end{aligned} \tag{2.27}$$

de tal forma que pode-se concluir

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i \equiv \{a_i, a_j^\dagger\} = 0, \text{ se } i \neq j. \tag{2.28}$$

De 2.28 e 2.26, chega-se a

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i \equiv \{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij}. \tag{2.29}$$

As relações de anticomutação obtidas fornecem uma representação na qual a função de onda de muitos elétrons satisfaça o princípio da anti-simetria. Para se estabelecer adequadamente a teoria, a abordagem utilizada é a de expressar também os operadores de um e dois elétrons em termos dos operadores de criação e destruição. Dessa maneira tem-se os operadores que descrevem o sistema dados na mesma representação dos estados como

$$O_1 = \sum_{ij} \langle i|h|j \rangle a_i^\dagger a_j \tag{2.30}$$

e

$$O_2 = \sum_{ijkl} \langle ij|kl \rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k. \tag{2.31}$$

É importante notar que os operadores de um e dois elétrons que aqui aparecem são independentes do número de elétrons, de forma que o formalismo da

segunda quantização trata igualmente sistemas com diferente número de partículas, o que é conveniente ao se estudar objetos muito grandes. Isso pode ser verificado já na próxima seção onde é apresentado o modelo Tight-Binding, cujo hamiltoniano é a base de construção do hamiltoniano eletrônico no modelo SSH.

2.4 Modelo Tight-Binding

A aproximação de Tight-Binding [26] consiste num modelo muito usado em estado sólido e corresponde em se considerar como potencial da rede cristalina, uma combinação dos potenciais atômicos dos sítios. Em outras palavras utiliza-se a aproximação de que os potenciais de cada sítio são fracamente superpostos aos demais.

Usando esse tipo de consideração, o hamiltoniano para uma partícula de uma rede unidimensional periódica descrito por

$$H_0 = \sum_{i,\sigma} \langle i | h | i \rangle a_{i,\sigma}^\dagger a_{i,\sigma}, \quad (2.32)$$

com $h = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(x)$ e sendo $V(x)$ um potencial periódico, pode ser expresso numa representação mais adequada como

$$H_{tb} = \sum_{n,n'} t_{n,n'} a_n^\dagger a_{n'}. \quad (2.33)$$

Nessa expressão $t_{n,n'}$ é a integral de hopping definida por

$$t_{n,n'} = \frac{1}{N} \sum_k E_k e^{-ik(n-n')a} \quad (2.34)$$

que fornece a amplitude de probabilidade de transição de um elétron entre n e n' , para o parâmetro de rede a .

Até aqui apresentamos as ferramentas matemáticas básicas à formulação do modelo SSH original. Dedicamos a próxima seção a uma breve revisão da formulação de Langevin com vistas à realização da principal modificação ao modelo

SSH implementada no trabalho: a inclusão de efeitos térmicos. A partir do capítulo 3, a seqüência natural de apresentação da teoria, adotada até aqui, é retomada ao se explicar as modificações do modelo e sua implementação.

2.5 Equação de Langevin

Como ferramenta utilizada na principal modificação do modelo SSH, usualmente utilizado ao se tratar de polímeros conjugados, esta seção apresenta a Equação de Langevin. A maneira pela qual utilizou-se essa equação no presente trabalho, como se insere no contexto do modelo SSH é o assunto principal do capítulo que se segue. A preocupação aqui é a de apresentar e discutir a equação em si.

A equação de Langevin é definida em mecânica estatística como sendo uma equação diferencial estocástica que descreve o movimento Browniano num potencial [23].

A Equação de Langevin mais simples que se pode tratar é aquela que apresenta um potencial constante. Assim sendo, a aceleração de uma partícula Browniana de massa “ m ” é expressa em termos da soma de uma força viscosa (aqui assumida proporcional à velocidade pela Lei de Stokes), um termo de “ruído” ($\zeta(t)$)—expressão tipicamente usada para processos estocásticos, isto é, aleatórios dependentes do tempo—, que representa o efeito global de uma série contínua de colisões, e uma força sistemática ($F(x)$), que pode ser oriunda de interações inter-moleculares ou mesmo intra-moleculares.

Assim, a forma desse tipo de Equação de Langevin é

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -m\gamma v(t) + F(x) + \zeta(t). \quad (2.35)$$

Como caso particular desse potencial apresenta-se a equação de Langevin na forma que é mais conhecida

$$m \frac{dv(t)}{dt} = -m\gamma v(t) + \zeta(t). \quad (2.36)$$

A força estocástica $\zeta(t)$, normalmente, assume as seguintes propriedades:

- $\zeta(t)$ é um ruído gaussiano e estacionário, com $\langle \zeta(t) \rangle = 0$;
- A correlação temporal entre $\zeta(t)$ e $\zeta(0)$ é infinitamente pequena, da forma $\langle \zeta(t)\zeta(0) \rangle = \beta\delta(t)$;
- O movimento da partícula é devido a flutuações do banho térmico no qual está se movendo e $\langle v(0)\zeta(t) \rangle = 0$

A solução geral de 2.36 é dada por

$$v(t) = v(0)e^{-\gamma t} + \frac{e^{-\gamma t}}{m} \int_0^t e^{\gamma t'} \zeta(t') dt'. \quad (2.37)$$

Considerando que $\langle v(0)\zeta(t) \rangle = 0$, pode-se multiplicar 2.37 por $v(0)$ e tomar a média sobre o ensemble obtendo

$$\langle v(0)v(t) \rangle = \langle v^2(0) \rangle e^{-\gamma t}, \quad (2.38)$$

resultado que mostra a perda de memória do sistema em relação às suas condições iniciais e é consistente com o fato de se considerar um sistema markoviano, ou seja, um sistema cujos eventos futuros dependa apenas dos eventos recentes [24].

Tomando o quadrado de 2.37 e novamente calculando a média sobre o ensemble, considerando também a condição $\langle \zeta(t)\zeta(0) \rangle = \beta\delta(t)$, segue que

$$\begin{aligned} \langle v^2(t) \rangle &= \langle v^2(0) \rangle e^{-2\gamma t} + \frac{e^{-2\gamma t}}{m^2} \int_0^t \int_0^{t'} e^{\gamma(t'+t'')} \langle \zeta(t')\zeta(t'') \rangle dt' dt'' \\ &= \langle v^2(0) \rangle e^{-2\gamma t} + \frac{\beta}{2\gamma m^2} (1 - e^{-2\gamma t}). \end{aligned} \quad (2.39)$$

A partir de 2.39 pode-se encontrar o valor de β . Basta fazer $t \rightarrow \infty$ e

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \langle v^2(t) \rangle = \frac{\beta}{2\gamma m^2}. \quad (2.40)$$

Finalmente usando o teorema da equipartição de energia

$$\frac{\beta}{2\gamma m^2} = \frac{K_B T}{m} \quad \therefore \quad \beta = 2\gamma m K_B T \quad (2.41)$$

onde K_B é a constante de Boltzmann.

Sabe-se, ainda, que a distribuição de velocidades satisfaz à equação de Fokker-Plank [25]

$$\frac{\partial}{\partial t}P(v, t) = \frac{\partial}{\partial v} \left(\gamma v + \frac{D_v}{2} \frac{\partial}{\partial v} \right) P(v, t). \quad (2.42)$$

com D_v sendo relacionado com o ruído de acordo com

$$D_v = \frac{1}{m^2} \int_0^\infty \langle \zeta(t)\zeta(0) \rangle dt = \frac{\beta}{m^2}. \quad (2.43)$$

Mas $v(t)$ é, por hipótese, um processo gaussiano, de tal forma que a solução estacionária da Equação de Fokker-Plank deve ser uma distribuição do tipo

$$P(v) = \left(\frac{m}{2\pi K_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{mv^2}{2K_B T}}. \quad (2.44)$$

Substituir esta expressão em 2.42 resulta em

$$D_v = \frac{2K_B T}{m} \gamma = \frac{\beta}{m^2} \quad (2.45)$$

e

$$\gamma = \frac{1}{2mK_B T} \int_0^\infty \langle \zeta(t)\zeta(0) \rangle dt, \quad (2.46)$$

de modo que

$$\langle \zeta(t)\zeta(0) \rangle = 2m\gamma K_B T \delta(t) \quad (2.47)$$

que é a versão do Teorema de Flutuação-Dissipação a ser usada nesse trabalho para se definir a temperatura simulada em Kelvins a partir do ruído aplicado.

Apresentado todo o formalismo desse capítulo, está-se na condição de partir para a discussão do modelo SSH da forma utilizada neste trabalho, ou seja, com as modificações cabíveis. O capítulo seguinte se dedica a essa tarefa.

Capítulo 3

O Modelo SSH Modificado

Neste capítulo apresenta-se o modelo de Su, Scheriffer e Heeger (SSH) [6] da forma que é utilizado nesse trabalho. O capítulo foi dividido em três seções, cada uma referindo-se às principais modificações implementadas ao modelo SSH original necessárias a se atingir os objetivos aqui propostos.

Na primeira parte do capítulo descreve-se tanto a extensão do modelo a polímeros não abordados pela proposta original (por meio da inclusão do termo de quebra de simetria) quanto a inclusão do campo elétrico necessário à implementação do movimento sistemático das partículas pela rede. Na mesma seção, seguindo a seqüência lógica da solução do problema tratado, explica-se como se inicia o processo da evolução temporal e a dinâmica dos portadores.

A segunda seção corresponde à inclusão da temperatura na rede, objeto alvo do trabalho. Mostra-se como a temperatura é implementada no modelo a partir da inclusão de termos análogos aos da equação de Langevin. Finalmente, com o termo de acoplamento entre a parte eletrônica e da rede alterado para contemplar a situação de temperatura aplicada, conclui-se a parte de evolução temporal resolvendo-se o problema dentro de um regime térmico definido.

A última seção considera a forma como se trata um sistema composto de

mais de uma cadeia, bem como a inclusão de impurezas na rede.

3.1 Implementação do Campo Elétrico e a Quebra de Simetria

O SSH é o modelo teórico mais utilizado no tratamento dos polímeros conjugados. Proposto por Su, Scheriffer e Heeger [6] originalmente para o trans-poliacetileno, o modelo sugeria que o transporte de carga seria feito por defeitos estruturais chamados sólitons.

No SSH, o poliacetileno é descrito como uma cadeia polimérica unidimensional com um elétron π em cada sítio interagindo somente com seus vizinhos mais próximos. As interações entre os sítios CH são também considerados entre os vizinhos mais próximos numa aproximação harmônica. Assume-se, portanto, além da aproximação *tight-binding* [26], que diz respeito aos orbitais eletrônicos, a aproximação específica de primeiros vizinhos, justificada em parte pela anterior.

Dadas as hipóteses do modelo descritas, define-se a coordenada de deslocamento u_n como a posição de cada grupo CH em relação a posição que ocuparia na rede completamente não dimerizada como na figura 3.1. Adota-se a hipótese

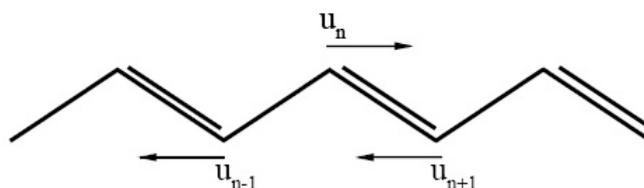


Figura 3.1: Coordenada de deslocamento u descrevendo a dimerização.

de interação harmônica com o vizinho mais próximo para os sítios, que pode ser

descrita na função energia como:

$$E_\sigma = \frac{1}{2} \sum_n K(u_{n+1} - u_n)^2. \quad (3.1)$$

No caso do poliacetileno, essa energia corresponde a ligações covalentes σ de aproximadamente 3 eV , que representam a interação entre os núcleos Carbono-Carbono. A constante K pode ser entendida como uma constante de Hooke na aproximação harmônica.

Os elétrons π descrevem uma interação menos localizada e, no modelo, são aproximados utilizando-se uma expansão em primeira ordem do termo de *hopping*, o que é válido para pequenas variações do tamanho das ligações π . Observe que tal aproximação é justificável uma vez que, enquanto o espaçamento da rede é da ordem de $1,22 \text{ \AA}$, obtém-se para a média da coordenada u_n aproximadamente $0,04 \text{ \AA}$. Utiliza-se então:

$$t_{n+1,n} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n). \quad (3.2)$$

Fisicamente, 3.2 representa a amplitude de probabilidade de se encontrar o n -ésimo elétron π no sítio $n+1$. Na equação acima, t_0 é a integral de ressonância da cadeia não dimerizada e α é a constante de acoplamento elétron-fônon. A equação 3.2 é a forma usual do acoplamento elétron fônon para metais.

A energia cinética do sistema é descrita por:

$$E_{nucleo} = \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2, \quad (3.3)$$

sendo M a massa dos grupos CH.

Dessa forma, escreve-se o hamiltoniano SSH no formalismo de segunda quantização como:

$$\begin{aligned} H &= - \sum_{n,s} (t_{n+1,n} c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s} + t_{n,n+1}^* c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s}) \\ &+ \frac{1}{2} \sum_n K(u_{n+1} - u_n)^2 + \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2 \end{aligned} \quad (3.4)$$

na qual $c_{n,s}$ é o operador de aniquilação de um elétron π de spin s no n -ésimo sítio. Para simplificar a notação, define-se $y_n \equiv u_{n+1} - u_n$.

A primeira modificação do modelo SSH se dá pela inclusão do campo elétrico no modelo. Tal campo é colocado via potencial vetor A , e a equação 3.2 se modifica como

$$t_{n,n+1} = \exp(-i\gamma A)[t_0 - \alpha y_n], \quad (3.5)$$

com $\gamma \equiv ea/(\hbar c)$, onde e é o valor absoluto da carga eletrônica, a a constante de rede e c a velocidade da luz. O campo elétrico é obtido por: $E = -\frac{1}{c}\dot{A}$. Observe que a inserção do campo por meio do potencial vetor é útil no modelo, em especial quando se trabalha com condições de contorno periódicas.

Caso o sistema a ser tratado possua uma simetria *cis*, deve-se ainda adicionar um termo de quebra de simetria à amplitude de probabilidade $t_{n+1,n}$. Neste caso a equação 3.5 toma a forma de

$$t_{n+1,n} = \exp(-i\gamma A)[(1 + (-1)^n \delta_0)t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)]. \quad (3.6)$$

Na expressão acima, δ_0 é o termo de quebra de simetria de Brazovskii-Kirova [9], que depende do material estudado e permite a extensão do modelo aos polímeros de simetria *cis*.

Para evoluir temporalmente o sistema, inicialmente é preparado um estado estacionário completamente auto-consistente com relação aos graus de liberdade dos elétrons e dos fônons [27]. Em seguida, a evolução temporal é obtida resolvendo a equação de Schrödinger dependente do tempo. São, então, obtidas as equações de onda para uma partícula [28]:

$$\begin{aligned} i\hbar\dot{\psi}_{jk,s}(n, t) &= -t_{jn,n+1}\psi_{jk,s}(n+1, t) \\ &\quad - t_{jn-1,n}^*\psi_{jk,s}(n-1, t) \end{aligned}$$

A dinâmica da rede é descrita resolvendo a equação de uma partícula acima

acoplada às equações de Euler-Lagrange para tratar classicamente a parte nuclear do problema.

Da formulação lagrangeana:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{u}_n} \right) - \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial u_n} = 0. \quad (3.7)$$

Por sua vez, o valor esperado para a lagrangeana pode ser obtido dos termos da equação 3.4:

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \langle T \rangle - \langle V \rangle \\ &= \sum_n \frac{M}{2} \dot{u}_n^2 \langle \psi | \psi \rangle - \sum_n \frac{K}{2} (u_{n+1} - u_n)^2 \langle \psi | \psi \rangle \\ &+ \sum_{n,s} [t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)] \langle \psi | (c_{n+1,s}^\dagger c_{n,s} + c_{n,s}^\dagger c_{n+1,s}) | \psi \rangle. \end{aligned} \quad (3.8)$$

Substituindo em 3.7, obtém-se:

$$M\ddot{u}_n = F_n(t), \quad (3.9)$$

com

$$\begin{aligned} F_n(t) &= -K[2u_n(t) - u_{n+1}(t) - u_{n-1}(t)] \\ &+ \alpha[B_{n,n+1} - B_{n-1,n} + B_{n+1,n} - B_{n,n-1}]. \end{aligned} \quad (3.10)$$

O problema da rede é acoplado ao problema eletrônico através do termo $B_{nn'}$, onde o apóstrofo sobre o somatório caracteriza uma soma sobre os estados ocupados:

$$B_{n,n'} \equiv \sum_{k,s}' \psi_{k,s}^*(n,t) \psi_{k,s}(n',t). \quad (3.11)$$

Na próxima seção mostramos como incluir efeitos de temperatura no modelo através de uma modificação, análoga à equação de Langevin, na equação 3.10.

3.2 Extensão do Modelo para a Inclusão da Temperatura

O modelo SSH utilizado deve sofrer uma alteração adicional para se incluir temperatura no sistema tratado. A idéia desse trabalho é a inserção de temperatura na parte da rede. Dessa forma, as modificações aqui realizadas são implementadas na parte clássica do tratamento, e sua influência na parte eletrônica é considerada indiretamente através de termos de acoplamento como 3.11.

Para simular um regime de temperatura na rede, escolheu-se utilizar o formalismo da equação de Langevin [25] numa abordagem fenomenológica, considerando a temperatura como o grau de agitação dos componentes da rede. Como essa “agitação” deve ser aleatória, o uso da equação de Langevin com um sinal estocástico (sinal randômico dependente do tempo) ζ é adequado ao modelamento desses efeitos.

Seja M a massa de cada grupo CH e $\zeta(t)$ um ruído estocástico conhecido como ruído branco. O motivo dessa qualificação do ruído como “branco” é que define-se a intensidade espectral de um sinal como a transformada de Fourier da função de auto-correlação. No caso, o ruído escolhido tem propriedade de possuir como função correlação uma delta de Dirac por 3.12. Como a transformada de Fourier de uma delta é constante, subentende-se que todas as frequências estão presentes com mesma intensidade, o que caracteriza luz branca. As principais propriedades desse tipo de sinal são:

$$\begin{aligned}\langle \zeta(t) \rangle &\equiv 0 \\ \langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle &= \Gamma\delta(t - t'),\end{aligned}\tag{3.12}$$

na qual Γ é uma constante de amortecimento num modelo de viscosidade do tipo Stokes, definida por 3.12.

A equação mecânica a ser tratada 3.9 é, então, modificada. Através da

alteração de 3.10, define-se a nova força $\tilde{F}_n(t)$ segundo:

$$M\ddot{u} = -\Gamma\dot{u}_n + \zeta(t) + F_n(t) \equiv \tilde{F}_n(t) \quad (3.13)$$

Logo, a única alteração a ser feita para a inclusão da temperatura no modelo é a soma de termos proporcionais a ζ e Γ à força descrita por 3.10.

A partir da calibração das quantidades ζ e Γ , pode-se obter uma medida efetiva para a temperatura utilizada em kelvins, conforme anteriormente explicado [25].

É importante ressaltar que o modelamento de temperatura usado nesse trabalho é muito comum em outras áreas do conhecimento. Quando se deseja tratar um circuito elétrico do tipo RL na presença de temperatura, por exemplo, usa-se o chamado “Ruído Eletrônico de Johnson-Nyquist” ou “Ruído Térmico” [29]. Oriundo da agitação térmica de portadores, tal ruído se manifesta fornecendo à malha um termo estocástico adicional de tensão $\xi(t)$. Tal ruído também é considerado aproximadamente branco e, pela Lei das Tensões de Kirchoff a equação da malha é formalmente idêntica à equação tratada nesse trabalho 2.35:

$$L \frac{di(t)}{dt} = -ri(t) + v(t) + \xi(t)$$

Voltando ao problema proposto, o restante do procedimento é análogo ao tratamento de extensões do SSH em uso [30], cujo passo seguinte consiste na solução das equações de movimento. Para tal, primeiramente deve se fazer uma discretização temporal com passo de tempo Δt . A equação de Schrödinger dependente do tempo, escrita como

$$\psi_k(t) = \exp\left(-i \int_0^t dt' \frac{H_{ele}}{\hbar}\right) \psi_k(0), \quad (3.14)$$

onde $H_{ele}(t')$ é o hamiltoniano eletrônico no tempo t' , é discretizada como:

$$\psi_k(t_{j+1}) = \exp\left(-i\Delta t \frac{H_{ele}(t_j)}{\hbar}\right) \psi_k(t_j). \quad (3.15)$$

Usa-se, então, uma expansão do tipo

$$\psi_k(t_j) = \sum_l C_{lk} \phi_l(t_j), \quad (3.16)$$

cujos coeficientes são dados pelo produto interno $C_{lk} = \langle \phi_l | \psi_k \rangle$.

Os autovalores e autovetores do hamiltoniano eletrônico no instante t_j são $\{\varepsilon_l\}$ e $\{\phi_l\}$, respectivamente.

Usando a equação 3.16 em 3.15, podemos obter a função de onda temporalmente evoluída como

$$\begin{aligned} \psi_{k,s}(n, t_{j+1}) = \sum_l \left[\sum_m \phi_{l,s}^*(m, t_j) \psi_{k,s}(m, t_j) \right] \\ \times \exp\left(-i \frac{\varepsilon_l \Delta t}{\hbar}\right) \phi_{l,s}(n, t_j). \end{aligned} \quad (3.17)$$

A descrição da dinâmica da rede é feita pela discretização da equação 3.13

$$u_i(t_{j+1}) = u_i(t_j) + \dot{u}_i(t_j) \Delta t \quad (3.18)$$

e

$$\dot{u}_i(t_j + 1) = \dot{u}_i(t_j) + \frac{\tilde{F}_i(t_j)}{M} \Delta t. \quad (3.19)$$

Dessa forma, a partir das funções de onda, posições e velocidades num instante t_j e usando as equações 3.15, 3.18 e 3.19, as grandezas correspondentes ao instante t_{j+1} são obtidas.

Para realizar a simulação parte-se de um estado inicial estacionário, ou seja, tal que $du_n/dt = 0$. Tal estado inicial é dado pela posição dos sítios, mas tais posições devem ser determinadas observando-se os graus de liberdade também dos elétrons. Para isso, com a condição de estado estacionário

$$\langle L \rangle = - \sum_n \frac{K}{2} y_n^2 + \sum_{n,s} (t_0 - \alpha y_n) (B_{n+1,n} + B_{n+1,n}^*). \quad (3.20)$$

Logo, as equações de Euler-Lagrange tornam-se:

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial y_n} = 0. \quad (3.21)$$

O que resulta em

$$y_n = -\frac{\alpha}{K}(B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*). \quad (3.22)$$

Usando condições de contorno periódicas,

$$\sum_n y_n = 0, \quad (3.23)$$

pode-se escrever 3.22 como

$$y_n = -\frac{\alpha}{K}(B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*) + \frac{\alpha}{NK} \left[\sum_n (B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*) \right]. \quad (3.24)$$

Escrevemos o hamiltoniano a partir de um conjunto arbitrário de posições $\{y_n\}$, e resolvemos a equação de Schrödinger independente do tempo. Pela equação (3.24), obtemos um novo conjunto de coordenadas $\{y_n\}$, num processo iterativo repetido até a obtenção de um estado inicial auto-consistente.

3.3 Duas Cadeias e Impurezas

Neste ponto apresentamos a última modificação implementada neste trabalho ao modelo SSH original: a consideração de um sistema com mais de uma cadeia munido de impureza.

A idéia é estender o modelo SSH até então proposto para que seja considerado tanto a influência dos sítios intra-moleculares vizinhos, como dos inter-moleculares, ainda na aproximação de tight-biding. Essa proposta é levada adiante a partir da soma de um Hamiltoniano de interação do tipo

$$H_{j\perp}^{int} = - \sum_{s,n=p}^q t_{\perp} (C_{j,n,s}^{\dagger} C_{j+1,n,s} + C_{j+1,n,s}^{\dagger} C_{j,n,s}), \quad (3.25)$$

onde j indexa as cadeias e t_{\perp} é a integral de transferência entre sítios de mesmo índice em cadeias distintas. É importante notar que segundo essa notação o acoplamento entre cadeias é considerado do sítio p até o sítio q .

Além desse tipo de interação entre sítios de mesmo índice, pode ser utilizado um termo de acoplamento entre sítios de índices vizinhos de cadeias distintas. Em outras palavras, esse segundo tipo de acoplamento inter-cadeias se refere à interação do sítio n de uma das cadeias com os sítios $n - 1$ e $n + 1$ da cadeia vizinha. Este tipo de interação é dado pelo termo t_d (diagonal), que é a integral de transferência referente à situação descrita [31],

$$H_{jd}^{int} = - \sum_{s,n=p}^q t_d (C_{j,n,s}^{\dagger} C_{j+1,n,s} + C_{j+1,n,s}^{\dagger} C_{j,n,s}). \quad (3.26)$$

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

$$H_j^{Imp} = \sum_s V (C_{j,m,s}^{\dagger} C_{j,m,s} + C_{j,m+1,s}^{\dagger} C_{j,m+1,s}). \quad (3.27)$$

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

Com essas modificações, basta aplicar o método apresentado nas subseções anteriores ao novo Hamiltoniano:

$$H = \sum_j H_j^{SSH} + H_{j\perp}^{Int} + H_j^{Imp} \quad (3.28)$$

ou

$$H = \sum_j H_j^{SSH} + H_{j\perp}^{Int} + H_{jd}^{Int} + H_j^{Imp}. \quad (3.29)$$

Por meio dessas modificações, aspectos como a modificação morfológica do sistema podem ser levados em consideração. É sabido que tais aspectos, bem como a presença de impurezas na cadeia, são de fundamental importância quando se considera grandezas como a condutividade e a mobilidade [32].

Capítulo 4

Mobilidade de Portadores de Carga e dos Sistemas Tratados

Este capítulo tem por objetivo sistematizar o conceito de mobilidade a ser usado no restante do trabalho. Definimos os parâmetros em termos dos quais os resultados serão apresentados, fazendo uma breve introdução a cada um dos capítulos de resultado e, finalmente explica-se como o objetivo do trabalho se insere em cada um destes capítulos.

Dividiu-se o capítulo em três seções independentes. A primeira seção é a principal do capítulo, onde discutimos aspectos afetos à mobilidade dos portadores de carga e da amostra. A segunda seção consiste numa explicação prévia dos capítulos seguintes e a terceira se dedica a apresentar as quantidades em termos das quais os resultados são apresentados.

4.1 Mobilidade

O transporte de carga em polímeros condutores tem sido objeto de muita pesquisa nas últimas três décadas. Em vários aspectos, as propriedades e aplicações

desses polímeros conjugados são similares àsquelas de semicondutores inorgânicos com os quais dispositivos eletrônicos são tradicionalmente construídos.

Por outro lado, devido às inúmeras vantagens que polímeros condutores apresentam, tais quais maleabilidade, baixo custo e condutividade controlada, os dispositivos baseados em polímeros conjugados têm ganhado espaço na indústria eletrônica.

Várias características elétricas próprias dos materiais orgânicos podem ser utilizadas para construção de dispositivos com peculiaridades sem análogo aos semicondutores inorgânicos convencionais [11, 12], daí outra fonte de interesse desses materiais.

Entretanto, para o correto dimensionamento e estudo sobre a viabilidade da utilização de dispositivos baseados em condução polimérica [20, 21], deve-se investigar como se dá a interação dos portadores de carga com o meio em que se inserem. Em particular é necessário investigar qual será o comportamento desses dispositivos quando submetidos a diferentes regimes de temperatura.

Como uma simplificação do modelo de dispositivos eletrônicos orgânicos pode-se pensar em camadas orgânicas dispostas entre dois eletrodos. A utilização a ser dada ao dispositivo é determinada por diversas características tais quais potencial eletroquímico, afinidade eletrônica, potencial de ionização e mobilidade dos portadores de carga, sendo que essa última grandeza consiste num dos mais importantes limitantes da eficiência dos materiais orgânicos como condutores.

Sabe-se que microscopicamente as colisões entre portadores de carga e dos portadores com a rede são os fatores limitadores de corrente [33]. Ao contrário dos condutores metálico, no caso de semicondutores, a taxa de colisão de portadores não é bem estabelecida com a condutividade do material.

No caso de metais a condutividade é tipicamente decrescente com a tempe-

raura segundo

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}, \quad (4.1)$$

sendo n (a densidade de portadores), e (sua carga) e m (sua massa), grandezas termicamente independentes. Toda essa dependência reside no tempo de relaxação τ que supõe-se decrescente com a temperatura devido ao espalhamento elétron-fônon [34]. Já no caso dos semicondutores, o efeito da queda de τ é muito menor do que o efeito de aumento da população de portadores termicamente promovidos. Uma complicação adicional entra em jogo quando se trata com semicondutores orgânicos ao se lembrar que os portadores precípuos não são elétrons ou buracos.

Devido a essas características, para esses materiais conecta-se a taxa de colisão à mobilidade. Define-se a mobilidade de um portador como a razão entre a velocidade de deriva que ele atinge e o campo elétrico aplicado:

$$\vec{v}_d = \mu\vec{E}. \quad (4.2)$$

A partir dessa grandeza, a densidade de corrente pode ser estabelecida como $\vec{j} = nq\vec{v}_d$ e a condutividade pode ser expressa como $\sigma = nq\mu$.

É importante ressaltar que se optou por desconsiderar efeitos de corrente de difusão de portadores neste trabalho, tendo sido retida somente a corrente de deriva. O próprio mecanismo de condução em polímeros bem como a ordem de grandeza das densidades de portadores utilizadas são justificativas suficientes para tal escolha. Isso porque como os sistemas tratados não apresentam apreciável gradiente de densidade, a expressão geral para densidade de corrente

$$J = \mu n E - D \frac{dn}{dx} \quad (4.3)$$

perde seu segundo fator, dando origem à densidade apresentada.

Neste trabalho adotou-se também a definição de mobilidade como uma grandeza média da amostra, isto é, referente ao sistema como um todo. Em outras palavras quando se fala sobre “mobilidade do sistema”, a velocidade de 4.2 diz respeito

à velocidade média dos portadores de carga. Isso tem o objetivo de verificar sob quais regimes térmicos a amostra possui melhor capacidade de condução. Essa diferenciação quanto a mobilidade é particularmente importante ao se tratar sistemas com mais de um portador.

A mobilidade efetiva dos portadores de carga é, de fato, um grande limitante à eficiência de dispositivos eletrônicos baseados em polímeros condutores. Nesses materiais a mobilidade é, com efeito, utilizada na definição da densidade de corrente. Por isso é desejável o conhecimento da mobilidade desses portadores com fins de se ter uma boa estimativa da condutividade. Tal assunto foi também recentemente estudado do ponto de vista de aplicações, mas não levando em conta aspectos referentes à temperatura [35].

Este trabalho se dedica, portanto, ao estudo qualitativo da influência da temperatura sobre a mobilidade em sistemas poliméricos em diferentes situações. Para tanto adotou-se o procedimento sistemático de realizar a simulação de um dado sistema a um determinado regime térmico e, em seguida, repetir a simulação incrementando a temperatura usada. O objetivo é verificar se a temperatura favorece ou não a mobilidade dos portadores de carga em polímeros conjugados e como o faz.

4.2 Organização do trabalho

Os resultados foram organizados em dois capítulos, cada qual com seus objetivos e conclusões específicas, uma vez que tratam de sistemas distintos. Configuram, portanto, capítulos independentes.

No primeiro capítulo de resultados, investigamos a influência da temperatura na estabilidade e mobilidade de portadores de carga livres em diferentes polímeros conjugados de diferentes simetrias: a primeira seção trata de polímeros com simetria trans e a segunda trabalha com simetria cis. Uma terceira seção foi

incluída com o objetivo de averiguar se a quantidade de portadores na amostra influi de alguma forma no padrão seguido pelos demais resultados.

O capítulo seguinte se dedica ao estudo da interação dos portadores em movimento numa cadeia de simetria cis, mas sob ação de diferentes tipos de obstáculo manifestados por potenciais. A primeira seção desse capítulo investiga o caso onde uma impureza constitui o obstáculo a ser transposto em cadeia simples. Na segunda seção consideram-se cadeias acopladas, sendo que o obstáculo a ser transposto é a própria fuga de uma das cadeias e o seu acoplamento. O objetivo do trabalho é a investigação do papel que a temperatura realiza em termos de mobilidade do sistema como um todo nessas situações.

O trabalho se encerra com o um capítulo sobre as conclusões da tese como um todo e perspectivas de trabalhos futuros.

4.3 Parâmetros utilizados

Para os cálculos mostrados neste trabalho utilizamos as densidades de carga:

$$\begin{aligned}\rho_s(n, t) &= e \sum'_{k,s} \psi_{k,s}(n, t)^* \psi_{k,s}(n, t), \\ \rho_n(t) &= \sum_s \rho_s(n, t).\end{aligned}\tag{4.4}$$

e a definição do seguinte parâmetro de ordem para a densidade de carga,

$$\bar{\rho}_i = 1 - \frac{\rho_{i-1} + 2\rho_i + \rho_{i+1}}{4}.\tag{4.5}$$

A introdução do parâmetro de ordem definido em 4.5 se dá com vistas a uma melhor visualização dos resultados. Como vimos, a solução de cadeia totalmente dimerizada consiste na configuração de equilíbrio para polímeros condutores em geral. Assim, esse tipo de média tem o objetivo de suavizar o padrão de “dente de serra” que se obteria ao se construir gráficos simplesmente com ρ_s .

Os gráficos mostrados na parte dos resultados são todos dados em termos dessas grandezas.

Os valores das constantes do modelo usadas foram: $t_0 = 2.5eV$, $K = 21eV\text{\AA}^{-2}$, $\alpha = 4.1eV\text{\AA}^{-1}$, $a = 1.22\text{\AA}$ [17] e $\hbar\omega_Q = \sqrt{4K/M} = 0.16eV$ para o *trans*-poliacetileno e $t_0 = 2.5eV$, $M = 1349.14eV \times fs^2/\text{\AA}^2$, $K = 21eV\text{\AA}^{-2}$, $\delta_0 = 0.05$ e $\alpha = 4.1eV\text{\AA}^{-1}$ [27, 30] usualmente aceitos para o *cis*-poliacetileno [7]. Considera-se que os resultados obtidos sejam válidos para outros polímeros de mesma simetria.

O campo elétrico foi ajustado segundo o potencial vetor pela lei de Faraday e a temperatura calibrada pelo Teorema da Flutuação-Dissipação apresentado anteriormente.

A partir da análise gráfica obtida por meio das grandezas apresentadas nesta seção, a mobilidade dos portadores de carga e do sistema pode ser obtida.

Capítulo 5

Dependência da Mobilidade de Portadores Livres em Simetrias Distintas com a Temperatura

Neste capítulo investiga-se efeitos de temperatura na estabilidade e mobilidade de portadores de carga em polímeros conjugados. O procedimento consiste na simulação de pólarons carregados se movendo pela rede sob a ação de um campo elétrico externo.

Submete-se, então, o sistema a diferentes regimes de temperatura, o que permite que grandezas como estabilidade e mobilidade do portador sejam estudadas.

O capítulo é dividido em três seções. A primeira é dedicada ao sistema em sua simetria trans. Estuda-se efeitos da temperatura sobre a estabilidade do pólaron nesse caso. Já na segunda seção trabalhamos com a mesma situação anterior, sendo o polímero com simetria cis. Na terceira seção verifica-se como a densidade de portadores de carga altera a influência da temperatura na mobilidade do sistema.

Do ponto de vista histórico, polímeros de simetria trans são de funda-

mental importância quando se trata de polímeros condutores. O mais estável dos isômeros sintetizados por Shirakawa [4] possuía essa simetria. Nesse sentido é razoável começar qualquer estudo acerca de polímeros condutores considerando essa classe de moléculas. Investigamos, na primeira seção do capítulo, qual o comportamento de um portador de carga do tipo pólaron em polímeros conjugados trans quando submetidos a diferentes regimes de temperatura.

Entretanto sabe-se que o sistema proposto na primeira seção do capítulo não figura entre os mais usados do ponto de vista de aplicações em dispositivos eletrônicos. De fato, dentre as várias aplicações baseadas em polímeros orgânicos está a eletro-luminescência descoberta inicialmente no poli-fenileno-vinileno e outros de sua família [36, 37]. Com o advento desses materiais, tornou-se possível a aplicação de polímeros conjugados em dispositivos optico-eletrônicos como LEDs [38] e Transistores de Efeito de Campo [39]. Os polímeros usados na confecção desses dispositivos, em regra, são dotados de simetria cis, daí o interesse da segunda seção do presente capítulo.

Muitos trabalhos tentam entender a mobilidade de portadores de carga em semicondutores orgânicos [40, 41]; outros explicitam a importância de se considerar efeitos de temperatura sobre a performance do dispositivo [42] e, ainda, houve trabalhos teóricos que trataram de efeitos de campo elétrico externo sobre polímeros conjugados [43–45] bem como a importância da conexão entre pólarons e a vibração amortecedora da rede. Entretanto estudos específicos sobre temperatura não foram implementados nesses trabalhos.

Baseado em aspectos fenomenológicos, este capítulo realiza o estudo de temperatura sobre ambas as simetrias consideradas em polímeros condutores.

5.1 Simetria Trans

Inicialmente deve ser determinado o quão termicamente estáveis são os portadores de carga nesses materiais, e sobretudo sob quais condições tal estabilidade pode ser admitida. O trabalho original de Su, Schrieffer e Heeger [7] mostra que uma estrutura do tipo sóliton estava associada ao estado duplamente degenerado do trans-poliacetileno. Dessa forma, pode-se concluir que esse é o tipo de portador natural para polímeros desse tipo. Uma interpretação a contra-sensu desse fato permite que se conclua pela instabilidade de outras estruturas, como um pólaron, em polímeros de simetria trans.

Para um teste acerca de estabilidade é desejável um sistema pouco estável. Isso porque alterar parâmetros em sistemas no limite da estabilidade gera por um lado um ganho de estabilidade e por outro uma degradação. Dessa forma, um excelente sistema teste para o estudo de estabilidade consiste na observação de dois regimes de temperatura distintos numa rede de simetria trans onde se movimenta um portador do tipo pólaron.

O sistema utilizado nesse estudo inicial consiste numa cadeia de trans-poliacetileno de 100 sítios contendo um pólaron carregado sob a ação de um campo elétrico externo. Apresentam-se os resultados referentes às temperaturas iniciais de $150K$ e $300K$ onde foram computados os valores de densidade de carga e níveis de energia.

Nas figuras 5.1 e 5.2 têm-se as evoluções temporais das densidades de carga para a temperatura de $150K$ e $300K$ respectivamente. Pode ser observado que nos primeiros 100 fs o pólaron movimenta-se pela rede preferencialmente em uma direção. Esse resultado é oriundo da ação do campo elétrico aplicado. Associado a esse deslocamento sistemático, nota-se o movimento browniano ocasionado pela flutuação aleatória imposta à posição dos sítios (simulação da temperatura). Naturalmente a competição entre as duas tendências de movimento é o que gera o padrão oscilatório

da figura. Observe que em ambas simulações a rede começa a se degradar por volta de 100 fs, remetendo a uma desestabilidade natural do sistema. O ponto principal a ser notado é que para a simulação de menor temperatura, a rede, assim como a quasi-partícula, mantém sua integridade por um tempo maior. Dessa forma, pode-se inferir que para uma temperatura maior o tempo de vida do pólaron diminui.

Observando os dois regimes, é natural que se tivesse a idéia de que o pólaron submetido ao regime térmico mais forte, parasse de realizar o movimento dito “sistemático” resultante da ação do campo num tempo menor do que o outro. Isso porque o impedimento do movimento oriundo da ação do campo se dá tão somente devido ao fato do ruído adicionado na simulação tornar o movimento aleatório dominante sobre o sistemático. Entretanto a ordem de grandeza das temperaturas utilizadas, bem como o passo de tempo escolhido não permitem essa visualização nos gráficos. Em outras palavras, a temperatura cresce tão rapidamente que, mesmo com um regime sendo muito mais intenso que o outro, não se identifica visualmente a diferença nos tempos de parada dos pólarons. Uma vez que o objeto deste estudo é a verificação da instabilidade do portador na situação descrita, a diferença nos tempos de parada não precisou ser explorada. Entretanto, é importante frisar que tal diferença, ainda que não perceptível (e não relevante aos objetivos aqui propostos), é não nula.

Na figura 5.3 é mostrada a evolução temporal dos níveis de energia para a temperatura inicial de $150K$. Observam-se inicialmente pequenas flutuações. Em última análise tais flutuações são causadas pelo movimento aleatório da rede. Devido a termos de acoplamento como o da equação 3.11, a mudança de posição dos sítios na rede faz com que os orbitais se disponham diferentemente, gerando o padrão descrito no espectro. Nota-se também que em aproximadamente $85fs$ existe um estreitamento nos níveis de energia. Esse estreitamento é acompanhado por mais de um nível, sugerindo a diminuição da dimerização, fato consistente com o que se

observou para a densidade de carga para o mesmo tempo.

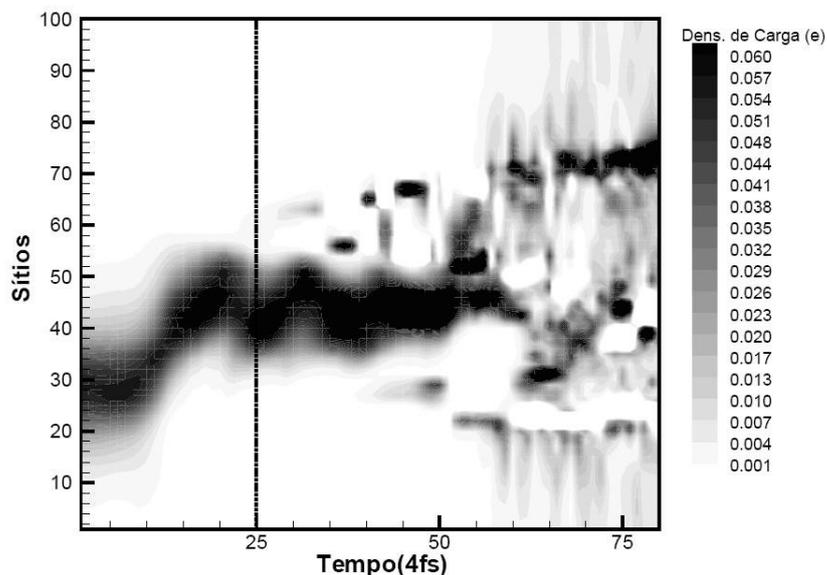


Figura 5.1: Evolução temporal da densidade de carga para 150K.

A figura 5.4 mostra a evolução temporal dos níveis de energia para a temperatura inicial de 300K. Percebe-se comportamento semelhante ao da situação anterior, onde é evidente que mais de um nível estreita-se, confirmando a desorganização da rede. Claramente para esse caso a rede desnatura-se num tempo menor em relação ao caso anterior da cadeia com temperatura inicial de 150K. Devido à amplitude do sinal estocástico ser bem maior no presente caso, a ordem de grandeza das oscilações se confunde com a do gap mais rapidamente. Esses resultados apontam também para o fato de que o aumento de temperatura desestabiliza o pólaron.

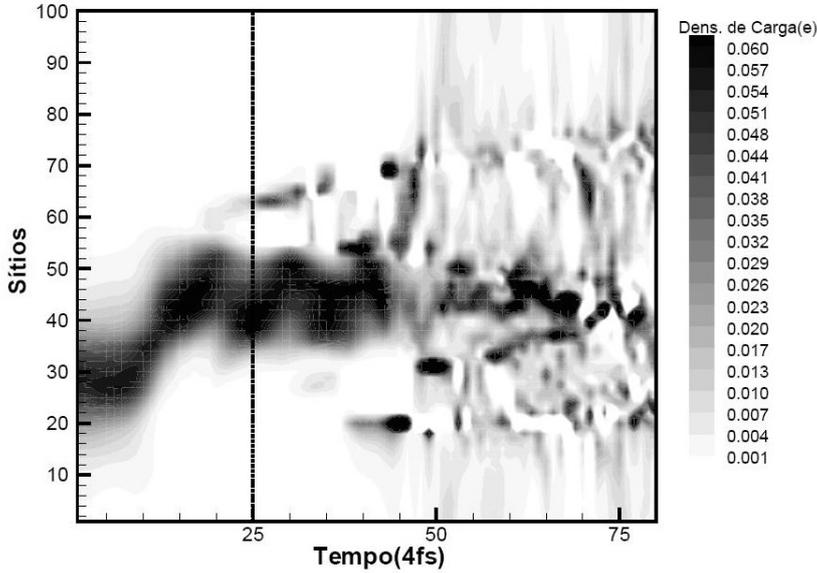


Figura 5.2: Evolução temporal da densidade de carga para 300K.

Existem dois tipos de estreitamento distintos — mas naturalmente não independentes — observáveis em cada uma das figuras. O primeiro tipo de estreitamento é mais suave e se observa no início das simulações. Aproximadamente entre 40 a 60 fs para o regime de 150K e entre 35 a 55 fs para 300K ocorre um tipo de estreitamento característico de semicondutores intrínsecos — que é o caso do transpoliacetileno não dopado, pelo teorema de Peierls — que se observa com o aumento da temperatura.

A relação experimental entre condutividade e temperatura para materiais semicondutores é [46]:

$$\ln \sigma \approx C - \frac{E_e}{2K_B T}. \quad (5.1)$$

onde σ é a condutividade, K_B é a constante de Boltzmann, T a temperatura, C é uma constante que depende do material e E_e o espaçamento médio entre as bandas. Espera-se, portanto, que a condutividade aumente com a temperatura no regime em que o poliacetileno é considerado semicondutor. Tal fato colabora com a idéia da

diminuição do gap observada.

O segundo tipo de estreitamento, este bem mais abrupto, é o que se observa como fechamento do gap nas duas figuras. Tal fenômeno pode ser entendido levando-se em conta que a temperatura faz com que a rede perca sua dimerização, perdendo, pois, a estrutura semicondutora proposta por Peierls. Essa perda de dimerização remetendo ao fechamento do gap é, portanto, caminho natural na perda da integridade da cadeia. Assim sendo, conclui-se que a equação 5.1 não é mais aplicável nesse regime. Pelo contrário, espera-se nesse regime que a condutividade por pólarons diminua uma vez que este portador de carga — o pólaron — deixou de existir com a cadeia.

Outro fator importante é a resposta do sistema à imposição de um ruído branco na posição dos sítios. Os erros numéricos se somam no decorrer da simulação gerando um deslocamento maior que o inicialmente proposto. Esse deslocamento reflete-se em um aumento da energia e conseqüentemente incrementa a temperatura. Esse fato, por si só, já é capaz de explicar a referida diferença dos tempos de desnaturação da rede para temperaturas distintas. Isso porque se o sinal tem uma amplitude maior, a ele estão associados maiores erros numéricos.

Finalmente, é importante tecer comentários acerca do tempo de vida da estrutura observado nessa frente de trabalho. Poderia causar estranheza o fato de o pólaron se manter íntegro por não mais de $200fs$ mesmo no caso de mais baixa temperatura. Ainda que tenha-se a idéia que a temperatura efetiva segundo a qual o pólaron está submetido seja maior que a nominal, esse tempo de vida se mostra por demais pequeno. Lembrando que a idéia do trabalho é um teste com vistas a estudar a possibilidade da aplicação dos sistemas em dispositivos eletrônicos, decidiria-se pela inviabilidade do sistema trans.

Isso é realmente um fato verificado: a maioria dos dispositivos eletrônicos efetivamente utilizados são baseados em polímeros condutores de simetria cis [20,

21]. O motivo é a instabilidade da estrutura do tipo pólaron em polímeros de simetria trans o que pode ser concluído da interpretação do trabalho sobre simetria de Brazovski e Kirova [9]. É importante ressaltar que a escolha de um sistema instável para essa seção foi proposital e serviu bem aos objetivos do trabalho.

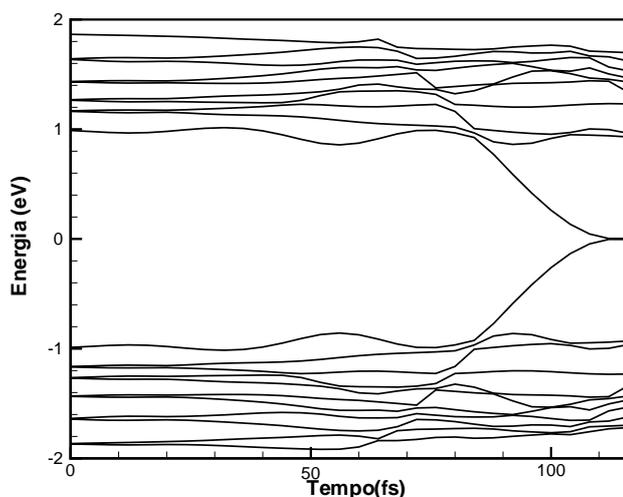


Figura 5.3: Níveis de energia para 150K.

Esta etapa do trabalho permite que se conclua pela forte dependência da estabilidade de pólarons com a temperatura para polímeros com simetria trans. Percebe-se que tal fato decorre da pequena estabilidade dos pólarons nessa simetria. Em outras palavras, como estão se considerando estruturas que já carregam um diminuto grau de estabilidade na situação, a aplicação da temperatura vem a incrementar a instabilidade desestruturando o sistema.

Deve-se ressaltar, porém, que o tipo de problema tratado aqui deve ser generalizado, devendo-se levar em conta somente diferenças de escala. Em outras

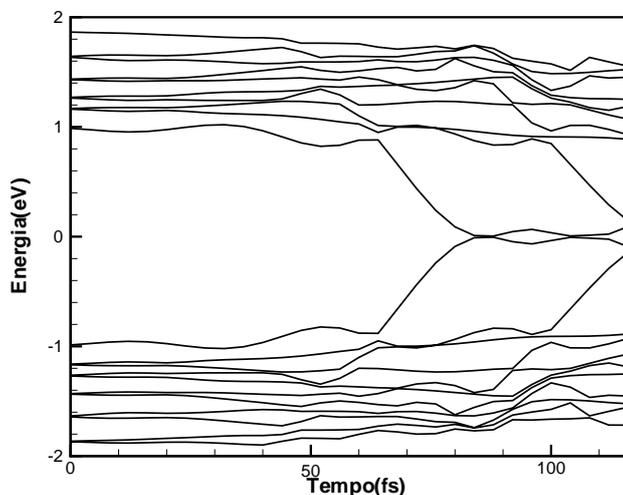


Figura 5.4: Níveis de energia para 300K.

palavras, mesmo para os sistemas mais estáveis a serem tratados no restante do trabalho, as conclusões da seção são válidas para um determinado regime térmico crítico (naturalmente muito mais intenso): os portadores de carga sempre podem ser desestabilizados com a temperatura.

Os portadores de carga precípuos em aplicações tecnológicas são pólarons, uma vez que essas estruturas podem responder simultaneamente a campos elétricos e magnéticos. Daí a necessidade desse estudo inicial levar essas estruturas em consideração.

5.2 Simetria Cis

Nesta seção investigamos o comportamento dos pólarons como portadores de carga de um polímero de simetria cis cuja rede esteja imersa num banho térmico e sob ação de um campo elétrico externo. Investiga-se a estabilidade dos portadores em termos de seu tempo de vida quando submetidos a diferentes regimes de tem-

peratura e em seguida procedemos a um estudo sobre a dependência da mobilidade dos portadores com a temperatura.

Iniciada a simulação, o pólaron responde ao campo elétrico iniciando seu movimento pela rede. Mais uma vez, simultâneo ao movimento sistemático imposto pelo campo elétrico percebe-se o movimento aleatório em torno do primeiro, proveniente do termo de ruído que simula temperatura. Um gráfico da posição do pólaron em relação ao tempo é construído para cada caso de temperatura escolhido.

Escolhe-se uma cadeia de 100 sítios de um polímero em sua simetria cis e são apresentados dois regimes de temperatura distintos: $50K$ e $300K$. Para ambos os regimes o campo aplicado é o mesmo, de forma que sejam considerados somente efeitos de temperatura, seja sobre a estabilidade, seja sobre a mobilidade.

A primeira característica marcante a ser observada é a rápida resposta do pólaron ao campo aplicado, podendo ser constatada em qualquer uma das figuras, como por exemplo em 5.8. Tal fato é justificado pela pequena inércia da estrutura que é da ordem da de um elétron. A figura 5.5 apresentada representa a evolução temporal do parâmetro de ordem. Entretanto, como um pólaron está presente no sistema, a carga da estrutura é facilmente obtida conhecendo sentido de aplicação do campo e observando-se o sentido em que a quasi-partícula se movimenta.

A utilização de condições de contorno periódicas para a rede é nítida na figura pelo movimento do pólaron que, quando chega ao fim da cadeia reaparece em seu extremo oposto. É interessante notar que esse tipo de consideração é útil quando se deseja simular cadeias muito longas, o que, de fato é desejável para o estudo de polímeros em geral.

Também nota-se claramente as vibrações térmicas da rede, mesmo sendo este o regime térmico menos intenso.

Com o intuito de comparação entre este e o caso de maior temperatura, apresenta-se na figura 5.5 o perfil do parâmetro de ordem para esta temperatura.

A figura deixa clara a grande estabilidade do pólaron pela simulação em contraste com os resultados da seção anterior para simetria trans.

No segundo caso a ser tratado nessa seção, repete-se a simulação com a única diferença sendo a temperatura aplicada. Usa-se um regime de $300K$ nessa etapa, ou seja um regime térmico seis vezes mais intenso.

Como pode ser verificado pela figura 5.6, nessa situação o pólaron começa a perder sua estabilidade, isto é, começa a desaparecer. Tal fato pode ser notado pelo padrão de cores apresentado junto à figura, que se mostra bem mais difuso que no caso anterior. A razão para tanto já foi parcialmente explorada, e pode ser atribuída a erros numéricos, que eventualmente se somam e começam a não se tornarem mais desprezíveis. O mesmo acontece com a própria amplitude das oscilações térmicas cujo movimento que provocam na rede pode resultar em parcial descaracterização do perfil de um pólaron ideal.

Apesar de que, como faz crer a figura 5.6, pareça ser verdade que sob um regime de temperatura mais intenso o pólaron tenda a desaparecer, também pode ser notado que no sistema de temperatura mais alta o portador se move com uma velocidade de deriva maior através da rede (o que causaria um eventual ganho de condutividade). Note que, mesmo a maior difusão da figura do parâmetro de ordem já sugere um pólaron mais “espalhado” pela cadeia, fato que se reflete numa maior mobilidade para a estrutura. Essa propriedade é facilmente observada quando se comparam as figuras relativas aos dois casos, uma vez que condições de contorno periódicas foram utilizadas.

Com o objetivo de fornecer uma visualização ainda mais clara desse último resultado, um gráfico da posição do pólaron em relação ao tempo foi construído para os dois regimes que são mostrados em conjunto na figura 5.7. Observe que ao regime de mais alta temperatura está associado a maior inclinação do gráfico, o que confirma o ganho de velocidade do portador percebido com o parâmetro de ordem anterior.

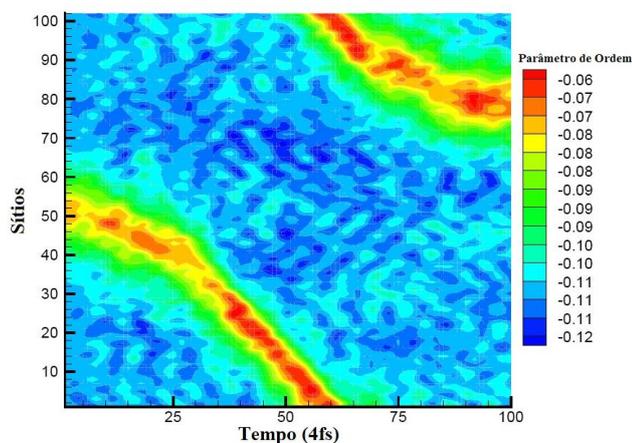


Figura 5.5: Evolução Temporal do Parâmetro de Ordem para o caso de 50K

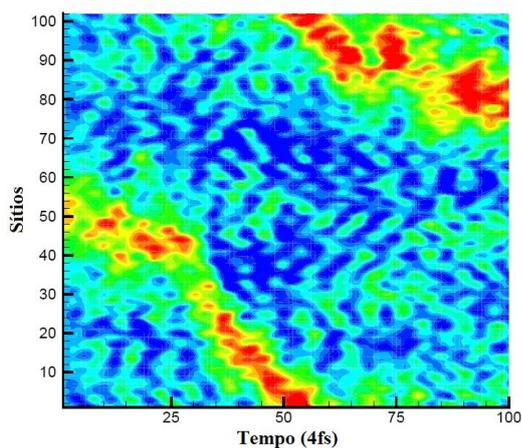


Figura 5.6: Evolução Temporal do Parâmetro de Ordem para o caso de 300K

Essa maior velocidade do pólaron certamente se associa à menor resistência que a quasi-partícula percebe no caso de maior temperatura e em consequência, consegue ter maior energia cinética translacional.

Finalmente, apresenta-se o gráfico da evolução temporal da densidade de carga $3D$ do caso de temperatura mais baixa (50K) na figura 5.8. A figura é bem ilustrativa pois percebe-se nitidamente o pólaron se movendo na cadeia sob a ação

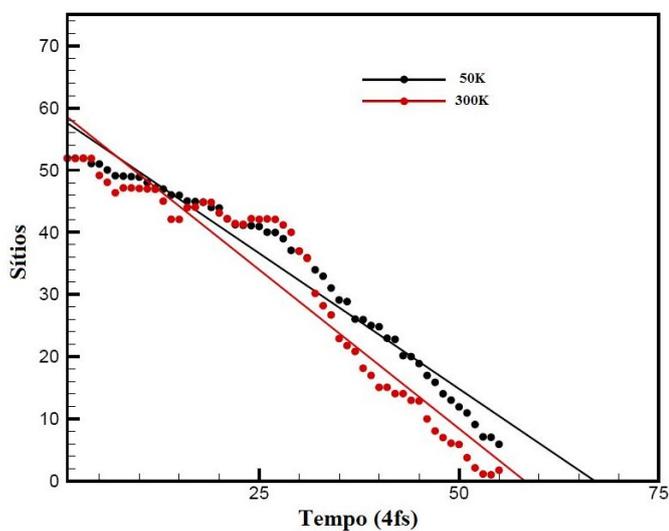


Figura 5.7: Posição vs. tempo para ambos os regimes.

do campo elétrico e submetido a um regime térmico perceptível pelas oscilações. As condições de contorno periódicas utilizadas são facilmente perceptíveis pela figura, e o supracitado “espalhamento” do pólaron pela cadeia é visualmente compreensível em se analisando o alcance da estrutura na rede.

Se por um lado o aumento de temperatura prejudica o transporte de carga devido à tendência de diminuição do tempo de vida do portador, por outro lado os portadores são mais rápidos e mais dispersos no regime de maior temperatura, o que beneficia o transporte de carga.

A conclusão que se pode chegar é que, num intervalo de temperatura em que a integridade dos portadores de carga é mantida, um aumento de temperatura beneficia, em princípio, a condutividade do dispositivo construído a partir de semicondutores orgânicos uma vez que a mobilidade dos pólarons cresce com o aumento de temperatura.

Fica claro que a inclusão da temperatura sempre tende a deixar os pólarons mais dispersos pela rede e com mais energia. Resta saber se isso é o suficiente para

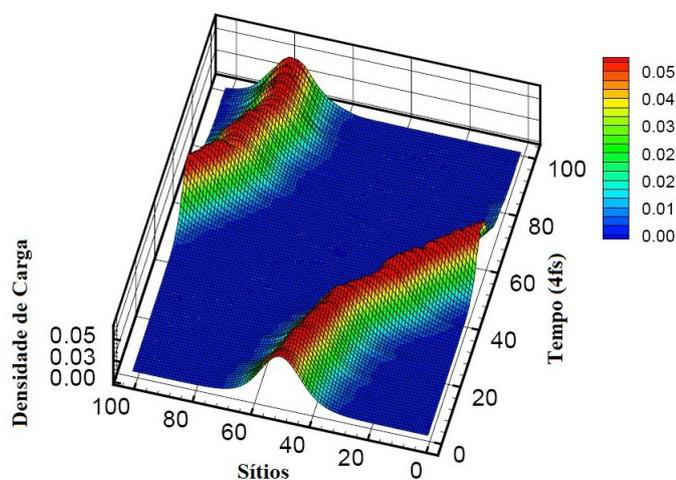


Figura 5.8: Evolução temporal da densidade de carga para o caso de 50K.

que se estabeleça uma relação biunívoca entre temperatura e mobilidade dos portadores, ou se algum outro tipo de fenômeno entra em jogo. Esse ponto é explorado na seção seguinte.

5.3 Densidade de Portadores

Os resultados até aqui expostos poderiam levar à conclusão de que a temperatura tem a função de aumentar a mobilidade de portadores de carga, ainda que não da amostra, em todos os casos.

Esse fato vai de encontro ao esperado para portadores usuais em metais, por exemplo, onde se sabe que a temperatura influi na diminuição do livre caminho médio de portadores aumentando a quantidade de colisões, o que por sua vez diminui a mobilidade dos portadores, e portanto, da amostra.

As simulações anteriores foram realizadas com um único portador de carga por cadeia, sistema que apresenta uma densidade de portadores muito pequena. Problemas de aumento do número de colisões para os casos aqui simulados são em muito

minimizados porque em se usando condições de contorno periódicas as excitações térmicas não favorecem sequer colisões com as bordas da cadeia. Entretanto, efeitos de colisão entre portadores de carga devem ser considerados para sistemas com maiores densidades de portadores.

Estudos experimentais mostram a viabilidade de construção de dispositivos eletrônicos baseados em polímeros condutores com uma densidade de portadores que pode ser estimada como sendo da ordem de um pólaron a cada 20 sítios [47]. O intuito dessa seção é aumentar a densidade de portadores que vem sendo implementada nas simulações do trabalho com vistas a verificar alterações nos resultados encontrados.

Investiga-se se para uma densidade portadores maior, um efeito semelhante ao ocorrido para portadores usuais ocorre com pólarons. Ou seja, deseja-se saber se em algum nível a temperatura é capaz de perturbar o sistema de forma a que hajam colisões entre portadores que diminuam a velocidade média de deriva, atrapalhando a mobilidade da amostra como se espera para portadores de carga em outros materiais.

Para isso, simulamos um caso de cadeia composta de 200 sítios. Aplicou-se um campo elétrico de $4mV/\text{Å}$. Como teste inicial apresentamos na figura 5.9 um caso onde apenas 3 portadores viajam pela cadeia submetida a $50K$. Nesse caso, as perturbações térmicas são perceptíveis, mas nota-se que os pólarons se dispõem com folga na figura, de forma que a temperatura não atrapalha a mobilidade desse sistema. Trata-se, pois, de um caso análogo ao que tem sido apresentado até agora no trabalho com um só portador.

Uma diferença apreciável ocorre quando se consideram 2 portadores adicionais na cadeia. A figura 5.10 mostra a posição do pico de cada um dos 5 pólarons como função do tempo. A partir da trajetória de cada ponto da figura, tem-se portanto a evolução do movimento do pólaron. Para esse caso de 5 pólarons, densidade de um a cada quarenta sítios, portanto, submeteu-se o sistema a dois regimes

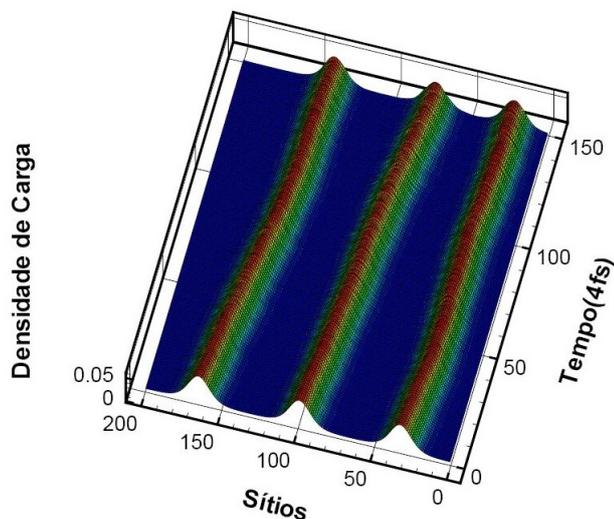


Figura 5.9: Densidade de carga para um conjunto de três Pólarons submetidos a $50K$.

térmicos distintos: $0K$ e $300K$.

A partir dos pontos da simulação realizou-se ajustes lineares com o único intuito de investigar qualitativamente qual das duas situações apresenta maior velocidade média dos portadores, e assim, maior mobilidade. Na figura, os resultados referentes à simulação submetida a $0K$ apresentam-se na curva em vermelho. Já os resultados para a simulação de $300K$ são descritos pela linha preta, cujos pontos discrepam do ajuste tanto pelo movimento aleatório imposto pelo ruído, quanto por eventuais colisões termicamente favorecidas.

Pela figura nota-se que os pólarons da simulação de $0K$ viajaram a uma velocidade média superior aos da simulação de $300K$.

A explicação para esse resultado é parcialmente a mesma para se explicar o fenômeno em termos de portadores usuais: colisões com outros portadores de carga. Como, mais uma vez, usou-se condições de contorno periódicas, as colisões dos portadores com o final da própria cadeia foram evitadas. Entretanto as colisões

inter-portadores já são suficientes para que se observasse uma apreciável queda da mobilidade para esse regime de densidade de carga e temperatura.

Ocorre que nas simulações anteriores, densidades muito pequenas de portadores foram utilizadas. Nesse caso, o papel da temperatura foi de simplesmente prover dispersão do defeito e energia extra, cuja pequena parcela poderia ser transformada em energia translacional, aumentando a mobilidade do pólaron. No caso em que a densidade de portadores aumenta muito, esse efeito compete com um mais efetivo, que é o de colisões entre portadores e eventual perda de energia no processo.

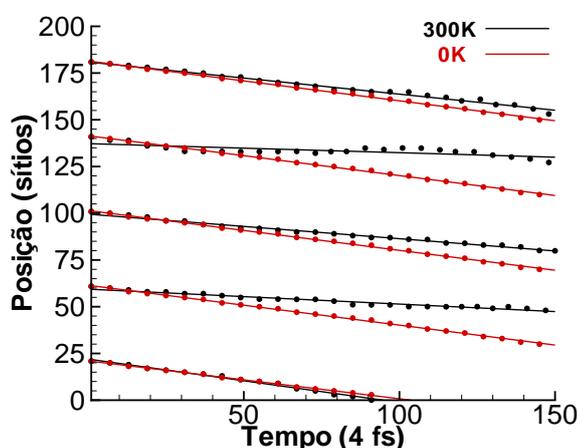


Figura 5.10: Posição dos Pólarons como função do tempo

Como conclusão dessa etapa do estudo, podemos afirmar que existe uma densidade de portadores de carga crítica tal que parâmetros perturbativos como temperatura influem na diminuição da mobilidade dos portadores. Um estudo numérico acurado sobre influência da densidade de portadores na mobilidade é de vital importância quando da construção do dispositivo em si, podendo ser comparados com resultados de experimentos como TOF (Time of Flight) [48], por exemplo.

No restante do trabalho considera-se somente baixas densidades de portadores, e a influência que a temperatura exerce sobre a mobilidade de sistemas compostos de pólarons não livres, isto é, presos a impurezas, presos em sua própria

cadeia ou na região de interação entre cadeias.

Capítulo 6

Dependência da Mobilidade de Portadores Confinados com a Temperatura

Neste último capítulo estudamos o caso de polímeros conjugados cujos portadores de carga estejam de alguma forma presos nas cadeias. Ou seja, investiga-se a dependência da mobilidade com a temperatura para portadores submetidos a potenciais atrativos além do campo elétrico.

Até aqui estudamos o efeito da temperatura sobre a mobilidade de portadores livres. Assim, verificava-se sob quais circunstâncias a temperatura poderia influir na mobilidade dos portadores. No presente capítulo investigamos como a temperatura influi na mobilidade de portadores inicialmente presos, ou com seus movimentos restritos por algum obstáculo. É importante notar que a simulação de cadeias com a presença de obstáculos capazes de confinar portadores de carga consiste num ganho em relação a aproximação de sistemas reais.

Recentemente foi observado que polímeros condutores podem apresentar

grande mobilidade de transporte de carga, bem como eficientes efeitos de luminescência [49, 50]. É ponto pacífico que efeitos de interação com o meio são muito importantes no que se refere à eficiência do dispositivo eletrônico.

Manaka e colaboradores realizaram imagens diretas do movimento de pólarons em dispositivos orgânicos utilizando microscopia [51]. Kanemoto *et. al.* investigaram a dinâmica de pólarons através da técnica de ressonância eletrônica de spin (ESR) em dois tipos de polímeros dopados com iodo usado como modelo composto de polímeros conjugados com grãos cristalinos [52]. Neste trabalho foi proposto que o movimento do polaron gera um espectro anisotrópico que se mostra decair com a temperatura. Além disso o movimento inter-cadeias mostrou uma dependência com a temperatura muito mais fraca do que o movimento inter-granular. Em outro trabalho, Kanemoto *et. al.* [53] sugerem que o decréscimo na anisotropia-g com a temperatura deveria ser associado à dependência da condutividade com a temperatura. Ambos trabalhos sugerem que a anisotropia é fortemente conectada à mobilidade do portador.

Em outro estudo, um sinal de ESR foi detectado em transistores orgânicos de filme fino (TFT) por Marumoto *et. al.* [54]. Nesse trabalho, entretanto, observou-se espectro ESR do tipo gaussiano independente de temperatura.

Recentemente Matsui *et. al.* [47] realizaram medidas diretas acerca de dinâmica de pólarons e tempo de aprisionamento desse portador a partir do estreitamento de níveis de espectro ESR para polárons induzidos por campo em TFT. Observou-se dependência tanto da tensão quanto da temperatura em sinais Lorentzianos ESR.

Todos esses trabalhos elucidam os movimentos de portadores de carga e a interação com o meio, mas nenhum deles fornece justificativas fenomenológicas para efeitos térmicos modificarem a mobilidade em polímeros conjugados. Gershenson e Podzorov sugerem que o transporte de carga em dispositivos eletrônicos baseados em

polímeros conjugados pode ser explicado pelo modelo “multiple trap-and-release” [55]. Nesse modelo os portadores de carga — que são pólarons — ficam presos (trapped) sempre que a energia é maior que poucos $K_B T$. Entretanto, o mecanismo de ganho de mobilidade e de distinção entre processos inter-cadeia e inter-granular ainda devem ser explicados.

Neste trabalho apresentamos uma simulação computacional a partir da qual se torna possível observar razões fenomenológicas para que os efeitos térmicos promova uma melhora na mobilidade dos portadores não livres.

É um fato conhecido que impurezas e a presença de desordem morfológica auxiliam a geração de portadores de carga em polímeros condutores [7]. Isso se dá devido ao fornecimento da quebra de simetria necessária à localização de carga associada a essas estruturas.

Este trabalho apresenta a simulação de cadeias poliméricas contendo pólarons na presença de um campo elétrico submetidos a um regime de temperatura conhecido. Interessa-se, aqui, por efeitos que a temperatura gera sobre portadores presos a impurezas em regiões de interação entre cadeias.

Na primeira seção do capítulo investiga-se uma única cadeia polimérica com simetria cis na presença de impureza. Dedicar-se a segunda seção a um estudo inter-cadeias onde investiga-se também o papel que a temperatura exerce sobre a fuga do portador da região de acoplamento. Estudos sobre mobilidade são realizados em ambos os sistemas com o objetivo de elucidar a influência dos efeitos térmicos sobre a rede.

6.1 Cadeia Simples

Nesta seção, trabalhamos com um sistema composto por uma única cadeia com 128 sítios de um polímero conjugado de simetria cis contendo dois pólarons:

um no sítio 100, livre para se mover sob ação do campo e outro no sítio 10 preso numa impureza. O sistema é submetido a diferentes regimes térmicos e a diferentes campos elétricos com o objetivo de, investigando a dinâmica dos portadores, se obter um estudo qualitativo da mobilidade dos portadores nos sistemas simulados.

Para fins de comparação são mostrados resultados referentes a dois regimes de temperatura e duas intensidades de campo elétrico distintas.

Primeiramente usamos como padrão temperatura nula. Os resultados mostrados para esse caso resgatam aqueles de [56] e serão aqui adotados como padrão de comparação. O resultado a ser comparado refere-se a uma simulação equivalente mas submetida a $50K$.

Para cada uma das temperaturas escolhidas, submeteu-se o sistema a dois campos elétricos distintos: $2mV/\text{Å}$ e $4mV/\text{Å}$. Tais valores foram escolhidos conforme o investigado por e Silva [18], e são também da ordem de campos aplicados em outros trabalhos [31].

O sistema foi configurado de tal maneira que o pólaron livre — o qual denominar-se-á “pólaron incidente”— eventualmente se choca com o pólaron preso à impureza — doravante denominado pólaron alvo. Desejamos verificar a influência da temperatura na mobilidade do sistema como um todo.

Sabe-se que o sistema apresentará uma maior mobilidade quanto maior for o número de portadores livres, uma vez que esses fornecerão um grande incremento à média de velocidade dos portadores do sistema. Em outras palavras a verificação da influência da temperatura sobre a mobilidade do sistema passa pela investigação acerca das condições sob as quais o pólaron preso na impureza consegue se livrar.

A figura 6.1 é representativa do primeiro conjunto de simulações realizados. Nessa figura dispõem-se, lado a lado, sistemas de diferentes temperaturas (figura (a) $0K$ e figura (b) $50K$) submetidas ao campo de $2mV/\text{Å}$.

Começando pela figura (a), nota-se a resposta praticamente imediata do

pólaron inicialmente ocupante do sítio 100 ao campo elétrico. Percebe-se que o pólaron vence sua inércia antes dos primeiros $40fs$. Enquanto isso, o pólaron alvo se mantém fixo, uma vez que a intensidade da impureza simulada foi escolhida de tal forma a manter o pólaron preso com o campo aplicado, segundo [57].

O campo elétrico aplicado acelera o pólaron livre até aproximadamente $360fs$, quando, então, se dá a colisão com o pólaron preso na impureza. O resultado é bem claro ao mostrar que, nesse regime, o pólaron incidente não é capaz de vencer a barreira da impureza, colidindo de forma inelástica com o pólaron preso.

A inelasticidade da colisão, naturalmente, não é completa como poderia se inferir da figura 6.1(a). Visualmente não é possível destacar qualquer tendência de retorno do pólaron incidente à direção de origem. Isso se dá devido à alta intensidade do campo aplicado, que inibe qualquer tentativa de retorno do pólaron à origem. Repetindo a simulação para campos mais fracos é possível observar a tendência de múltiplas colisões entre as quasi-partículas, esperadas em regimes reais.

Neste caso a simulação termina com ambos os pólarons presos: o pólaron inicialmente no sítio 10 lá permanece preso na impureza, e o pólaron inicialmente livre torna-se preso por aquele pólaron do sítio 10 devido à tendência imposta pelo campo de movimento no sentido dos primeiros sítios da molécula.

Essa situação deve ser contrastada com o marcante resultado da figura 6.1(b), daí a disposição adjacente das imagens. Neste caso temos os mesmos dois pólarons iniciais, dispostos nas mesmas posições e submetido ao mesmo campo elétrico, mas sob o regime de temperatura de $50K$.

O primeiro aspecto a ser ressaltado são as oscilações térmicas evidentes na figura pelo seu aspecto perturbado. A menos dessas oscilações, a dinâmica do sistema segue a mesma seqüência mencionada no caso anterior até cerca de $360fs$ quando se dá a colisão.

É importante notar que neste caso, ao contrário do obtido no capítulo an-

terior onde se estudou especificamente mobilidade de portadores livres em função da temperatura, não se observa uma variação apreciável da velocidade do portador com aumento da temperatura. Isso ocorre devido ao fato de se ter utilizado uma temperatura razoavelmente baixa. Lembramos que na seção 5.2 a diferença de temperatura investigada foi de $250K$, enquanto na presente seção trabalha-se com uma discrepância de apenas $50K$. Na presente seção escolheu-se um regime de temperatura mais baixo justamente para que efeitos da elevação da velocidade do pólaron incidente sobre a soltura do pólaron alvo fossem evidenciados.

A característica mais importante que se pode inferir da figura é percebida após a colisão. Neste caso, a passagem do pólaron incidente pelo pólaron alvo é observada. O pólaron alvo permanece preso na impureza do sítio 10 enquanto o pólaron em movimento consegue ultrapassá-lo atingindo o outro extremo da cadeia. A utilização de condições de contorno periódicas também é visível na figura, já que o pólaron incidente reaparece no extremo oposto após ter atingido sua extremidade.

Os resultados da figura 6.1 sugerem que o aumento de temperatura resulta em aumento da mobilidade do sistema como um todo, uma vez que o caso sem temperatura consiste em dois portadores presos enquanto no caso com temperatura um desses portadores se liberta.

O segundo grupo de simulações a ser analisado é similar ao caso anterior, entretanto sob ação de um campo elétrico duas vezes mais forte: $4mV/\text{Å}$. A disposição dos casos mostrados na figura 6.2 seguiu a mesma lógica do caso anterior: a figura (a) à esquerda se refere a $0K$ e a figura (b) à direita trata o caso de $50K$.

Muitas são as diferenças percebidas nesse caso de aplicação de campo mais forte. A mais evidente na figura 6.2(a) é que o pólaron incidente não mais fica preso pelo campo junto ao pólaron fixo no sítio 10. Nesse caso percebe-se que, mesmo à temperatura de $0K$, o pólaron incidente consegue ultrapassar o pólaron preso na impureza. Isso quer dizer que o campo elétrico também provoca um aumento de

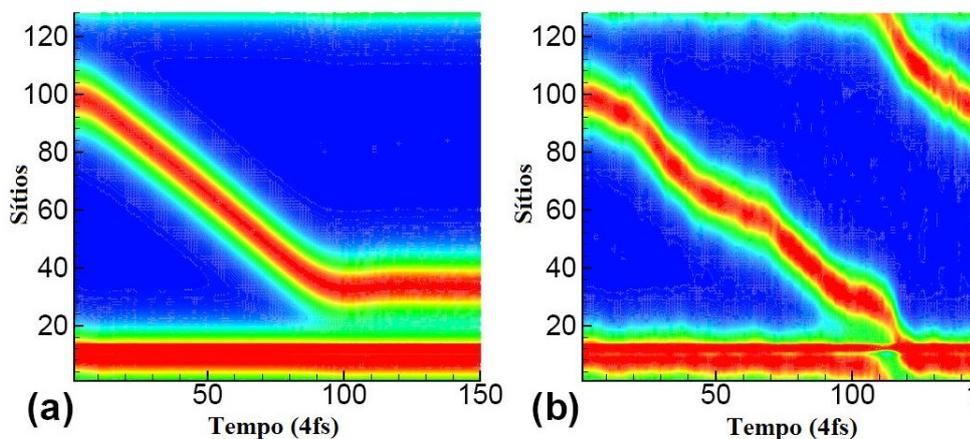


Figura 6.1: Densidade de Carga para um campo de $2mV/\text{\AA}$: (a) $T=0$ (b) $T=50K$

mobilidade do sistema decorrente da liberação da estrutura que estaria presa em relação ao caso anterior. É importante notar na escala de tempo que, com efeito, a colisão entre os pólarons se dá num tempo consideravelmente menor (cerca de 280fs), remetendo à maior intensidade do campo elétrico que por sua vez fornece mais velocidade ao polaron incidente.

Já a figura 6.2(b), mostra o resultado mais representativo da seção. Esse caso se refere à utilização do o campo mais intenso submetido ao regime térmico mais forte. Como resultado verifica-se que ambos os pólarons tornam-se livres após a colisão.

A simulação é completamente análoga aos outros casos estudados na presente seção. Os parâmetros ajustados para esse caso foram $4mV/\text{\AA}$ para o campo e $50K$ para a temperatura. O polaron inicialmente livre no sítio 100 é acelerado pelo campo em direção ao polaron preso pela impureza do sítio 10. Nesse caso, o efeito da alta energia cinética provida pelo campo agrega-se à influência dos efeitos térmicos possibilitando não só que o polaron incidente conseguisse ultrapassar a impureza, mas também que soltasse o polaron alvo dessa.

Nessa situação também verifica-se uma colisão aproximadamente ao mesmo tempo do caso sem temperatura, valendo os comentários anteriormente feitos a esse respeito. Entretanto, após a colisão observa-se um transiente entre os instantes 300fs e 340fs, onde não se distingue entre os pólarons. Esse é o intervalo de tempo de interação entre as quasi-partículas consistente com o fato de a colisão ser inelástica e após o qual observa-se nitidamente duas estruturas distintas.

Note que após emergirem da região de interação as quasi-partículas tendem a executar, sob ação do campo, movimentos paralelos entre si e no mesmo sentido, o que indica, respectivamente, possuírem massas coincidentes e cargas de mesmo sinal.

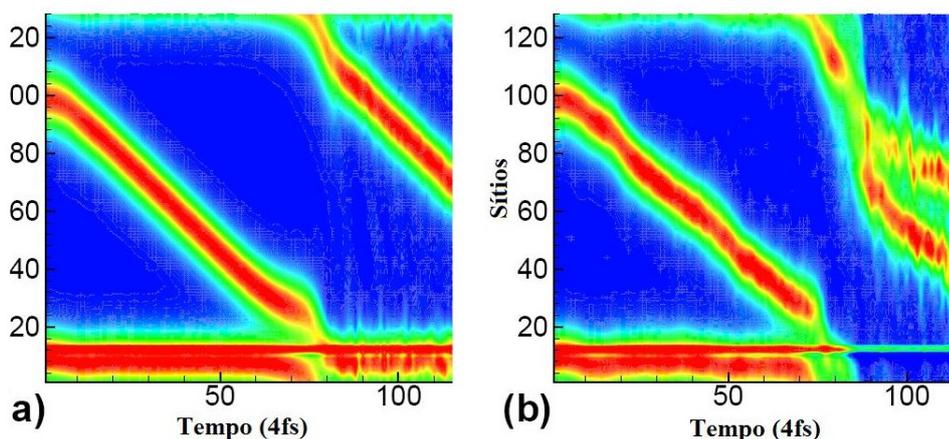


Figura 6.2: Densidade de Carga para um campo de $4mV/\text{Å}$: (a) $T=0$ (b) $T=50K$

Para concluir com segurança acerca da natureza das estruturas decorrentes da colisão traçamos o perfil dos níveis de energia do sistema para esse caso. O espectro é mostrado na figura 6.3, onde a caracterização dos dois pólarons é nítida. Tal fato é percebido facilmente ao se notar a semelhança do espectro entre os extremos inicial e final da simulação. É também patente a presença de oscilações de amplitude considerável entre 300 e 350 fs aproximadamente, mostrando a região de interação entre os pólarons, onde a estrutura resultante é indeterminada. Devido a repulsão

de cargas dos pólarons estes se afastam, resgatando o padrão inicial dos níveis de energia e mostrando tratarem-se de fato de pólarons.

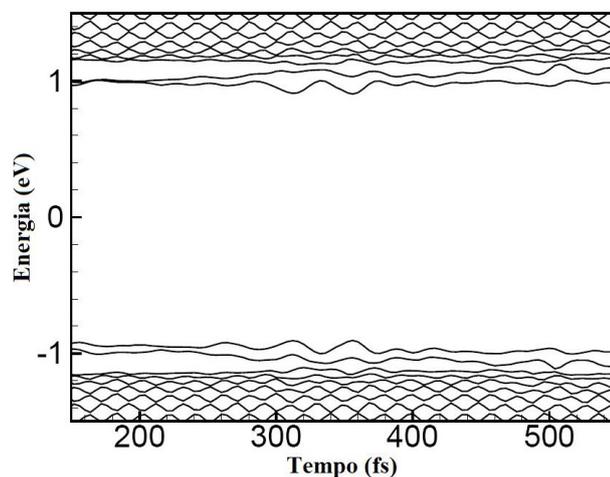


Figura 6.3: Níveis de Energia para o campo de $4mV/\text{Å}$

O conjunto das simulações apresentado nesta seção permite que se conclua que tanto campo quanto temperatura são fatores que favorecem a mobilidade do sistema tratado. Esse é um fato que pode ser esperado intuitivamente, já que ambas as interações fornecem energia ao sistema. Essa energia é usada para liberar portadores de carga inicialmente presos, o que auxilia na mobilidade do sistema como um todo.

Quando os dois fatores de excitação — campo e temperatura — foram levados em consideração conjuntamente na última simulação da seção, como resultado obtemos o maior nível de mobilidade do sistema, visto que nessa situação ambos os portadores estão livres. Essa afirmação deve ser levada em consideração em conjunto com o resultado da seção 5.2, segundo o qual a temperatura favorece a mobilidade somente na faixa em que se assegura a estabilidade dos portadores e o resultado da seção 5.3, segundo o qual percebemos que outros parâmetros devem ser levados em conta no estudo da influência da temperatura.

Nesta seção trabalhou-se propositalmente com campos elétricos intensos de forma a poder se afirmar que uma restrição equivalente à feita para a temperatura só necessita ser considerada para campos com relação à estabilidade da cadeia, já que os portadores permaneceram íntegros por toda a simulação. Em outras palavras, apesar de um forte regime térmico ser capaz de desestabilizar a cadeia, regimes de campo tão intensos quanto os utilizados podem ser adotados sem prejuízo da integridade da rede. Além disso, como já foi ressaltado, o trabalho se focou na consideração de baixa densidade de portadores de forma que o efeito negativo que a colisão entre portadores de carga livres gera sobre a mobilidade possa ser desconsiderado.

6.2 Cadeias Acopladas

No último conjunto de simulações do trabalho foram consideradas duas cadeias paralelas de 80 sítios de polímeros com simetria cis.

Uma das cadeias, denominada “cadeia 1” é munida inicialmente de um pólaron livre. Aplica-se, então, um campo elétrico a ambas, e deseja-se investigar a tendência do movimento do pólaron de uma cadeia à outra. É importante ressaltar que esse foi o único conjunto de simulações em que se escolheu trabalhar com condições de contorno de pontas fixas, e não mais periódicas, para a rede, uma vez que o objetivo é a fuga do pólaron pela ponta.

O sistema foi configurado de tal forma que as cadeias ficassem dispostas de uma forma deslocada, isto é, o décimo sítio da cadeia 2 figura imediatamente acima do sítio 70 da cadeia 1. Implementou-se interação do tipo da expressão 3.29 entre as cadeias somente na região onde coincidem sítios adjacentes de diferentes cadeias. O acoplamento é considerado, portanto, na região de intersecção dos sítios de diferentes cadeias. A figura 6.4 representa a disposição geométrica usada para as cadeias. Nesta figura representamos, na região procedente, os dois tipos de interação usados

pelas linhas pontilhadas. É importante notar que trata-se de mera representação do sistema, uma vez que, além da simulação considerada utilizar-se de um polímero de simetria *cis*, o acoplamento entre cadeias se estende por um maior número de sítios, como anteriormente notado.

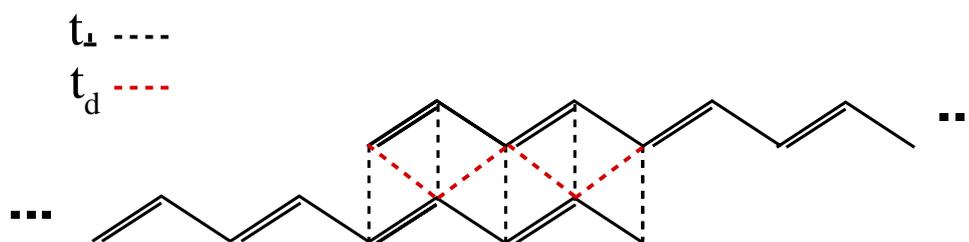


Figura 6.4: Configuração do Sistema

O objetivo da presente simulação é o estudo de como se comporta o pólaron em seu movimento intra e intercadeias nas situações com e sem temperatura.

A primeira figura a ser analisada, 6.5, consiste no caso sem temperatura. O pólaron é inicialmente acelerado da cadeia 1 com destino, pela extremidade adjacente, à cadeia 2. Decorridos aproximados 100 fs o pólaron atinge a borda da molécula com a qual se choca múltiplas vezes, já que o campo elétrico continua a apontar no mesmo sentido de fuga da cadeia 1.

Mais uma vez, as colisões do pólaron se mostram não elásticas. Com o passar do tempo o pólaron vai ganhando cada vez mais energia do campo elétrico, enquanto a energia perdida na colisão se distribui pela vizinhança. Estando o pólaron nessa região, eventualmente essa energia somada à energia fornecida pelo campo na atual colisão fornecerá uma flutuação energética suficiente para vencer o potencial e ultrapassar a barreira de chegar à outra cadeia. Nesse sentido, pode-se pensar que sob uma certa condição inicial de campo é uma questão de tempo a transferência

de cadeia do pólaron. De fato, tal hipótese é confirmada ao se repetir a simulação para parâmetros distintos. Observa-se que para campos mais fracos (resultados não apresentados nas figuras) a transferência do portador leva um tempo maior.

Após 500 fs do início da simulação o pólaron consegue escapar da cadeia 1 atingindo a cadeia 2 em seu sítio 10. Mesmo na cadeia 2, a quasi-partícula permanece sob ação do campo elétrico aplicado no sentido original de distanciamento da cadeia 1, tendência que pode ser percebida nos instantes iniciais do deslocamento da quasi partícula na cadeia de destino. Entretanto, é importante lembrar que a região em que o pólaron se encontra é justamente a região de acoplamento entre as cadeias. Apesar da tendência a deixar a vizinhança do sítio 10, o pólaron se encontra preso na região de interação entre as cadeias porque não possui mais energia suficiente para se desvencilhar desse potencial.

Dessa forma observa-se do instante 500 fs ao 800 fs uma tendência de fuga sem sucesso por parte do pólaron refletida no aprisionamento em torno do sítio de chegada. Nesse efeito competem o campo elétrico que tende a tirar o pólaron dessa posição e a interação entre as cadeias que tem o papel de confiná-lo.

Como último aspecto a ser chamado atenção podemos notar, ainda que em pequena intensidade oscilações de altas frequências dos sítios dessa cadeia. Isso decorre naturalmente do impacto da rede ao receber o pólaron oriundo da cadeia 1.

A situação apresentada na figura 6.6 é distinta. A figura representa a simulação de um sistema cuja configuração é idêntica ao caso anterior, salvo em relação à temperatura considerada agora de $50K$. As características oscilações térmicas perceptíveis ao longo da simulação podem facilmente ser notadas na figura.

O primeiro aspecto relevante que se explicita na figura é o menor tempo que o pólaron demora para transpor a cadeia 1. Nesse caso a quasi-partícula também realiza o movimento de múltiplas colisões com a extremidade da cadeia, porém o processo de transferência dura, ao todo, 320 fs. Neste caso, a oscilação da rede

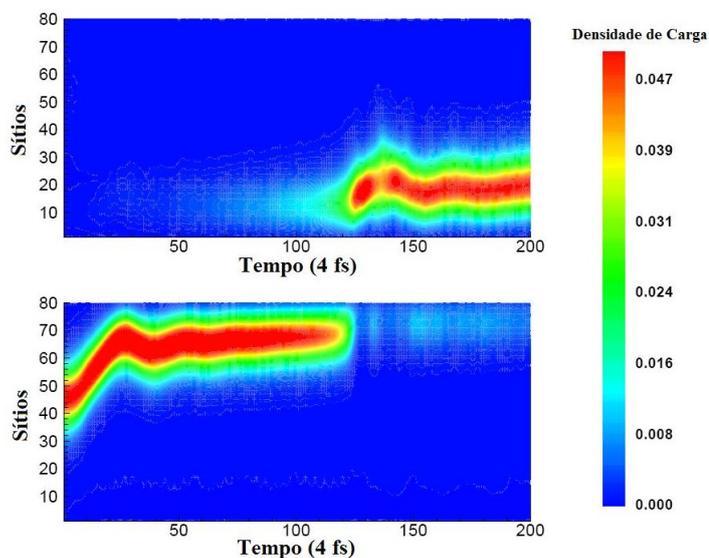


Figura 6.5: Densidade de Carga para $T=0$: Cadeia 1 na parte inferior e Cadeia 2 na parte superior

da cadeia 2 provocada pela entrada do pólaron é ainda mais evidente, mesmo que em certa medida se confunda com as oscilações térmicas, estando presentes ambos efeitos.

No presente caso à flutuação oriunda da dissipação energética colisional soma-se a flutuação térmica implementada no modelo como um ruído. É esse fator extra, ausente no caso anterior, que fornece ao pólaron a energia suficiente para executar a transferência inter-cadeias.

Nesse ponto novamente fazemos um paralelo do ponto de vista do efeito das fontes de excitação do sistema: campo elétrico e temperatura. Notamos, mais uma vez, que tanto campo elétrico quanto temperatura exercem o papel facilitar o movimento do pólaron no sentido de sua transferência entre cadeias. Esse tipo de resultado, também obtido na seção 5.2 do capítulo 5 ainda que em outro contexto, sugere que campo elétrico e temperatura exercem, em linhas gerais, semelhantes

papéis no incremento de mobilidade do sistema. Sabe-se, entretanto, que tais efeitos se dão por fenômenos absolutamente distintos, de forma que a influência de cada um deles sobre determinados sistemas se dá em diferentes escalas.

O segundo aspecto essencial a ser ressaltado na figura 6.6, diz respeito ao movimento do portador após atingir a cadeia 2. O não confinamento do pólaron é evidente na figura, onde se percebe o pólaron sendo acelerado na mesma direção inicial. Tal fato se dá pelo mesmo motivo: a excitação térmica fornece energia suficiente para o pólaron vencer o potencial de acoplamento e se liberar da região de interação. Uma vez fora dela, a estrutura segue seu movimento acelerado até a outra extremidade da cadeia, onde passa a colidir múltiplas vezes com a borda.

Dois pontos devem ainda ser discutidos em relação à figura 6.6. O primeiro decorre da região da cadeia 2 onde competem de um lado temperatura e campo elétrico e de outro acoplamento entre cadeias. Diferente do que parece sugerir a figura, espera-se alguns instantes de indefinição do movimento. Ao contrário, o que se percebe é desde o momento da transferência um movimento retilíneo de aceleração do pólaron, como se estivesse sob ação do campo somente. Isso se dá em função da intensidade crítica do campo elétrico aplicado. Sendo o campo elétrico muito forte, não é possível uma análise visual de um movimento de padrão não retilíneo, ou ao menos com uma inclinação claramente distinta em relação ao restante da simulação.

O segundo remete ao movimento do pólaron após 480 fs, ou seja, após chegar ao fim da cadeia 2. Neste caso o pólaron só está preso pela ação do campo elétrico que o empurra para o lado. Naturalmente, esperam-se resultados análogos para outras cadeias de forma que nesse sentido a simulação aqui realizada é suficiente para generalização da situação descrita.

Chega-se à conclusão de que nesse tipo de sistema a mobilidade também aumenta com a temperatura. Isso porque, para o mesmo campo elétrico aplicado, pólarons transitam entre cadeias mais facilmente quando submetidos a regimes

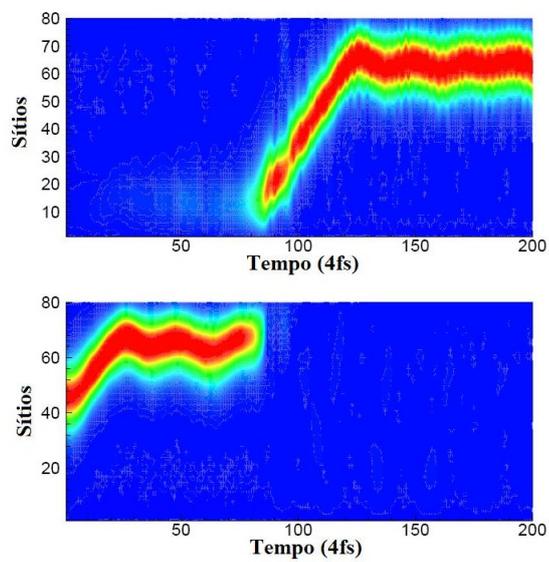


Figura 6.6: Densidade de Carga para $T=50K$: Cadeia 1 na parte inferior e Cadeia 2 na parte superior

térmicos maiores.

Capítulo 7

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho realizamos um estudo qualitativo acerca da mobilidade de sistemas compostos de pólarons em polímeros condutores sob diferentes configurações. O objetivo foi investigar em que sentido varia essa grandeza com a temperatura aplicada, por meio da observação da mobilidade de seus portadores de carga.

Para que fossem cumpridas nossas metas, optamos pela abordagem de implementar várias modificações ao modelo original de Su, Shrieffer e Heeger (SSH) com o objetivo de tratar efeitos não considerados inicialmente. O modelo SSH é o modelo teórico mais utilizado para se tratar polímeros conjugados. Sua formulação original consiste num tight-binding onde moléculas de trans-poliacetileno são modeladas por sítios contendo um elétron pi cada unidos por ligações sigma tratados dentro de uma aproximação harmônica.

A primeira modificação implementada foi a inclusão do termo de quebra de simetria de Brasovskii-Kirova, necessário para se tratar polímeros de simetria distinta do trans-poliacetileno. Em seguida, adicionamos campo elétrico ao sistema por meio de um potencial vetor (substituição de Peierls).

Usamos um sistema composto de duas cadeias por meio da inclusão de termos de acoplamento t_d e t_{\perp} . Além disso, implementamos um caso onde os portadores

interagem com impurezas através do hamiltoniano H^{imp} .

Finalmente, a principal modificação do trabalho foi a de se considerar regimes térmicos não nulos. A partir da inclusão de termos análogos aos da equação de Langevin, um termo de ruído perturba randomicamente a posição dos sítios fazendo-os vibrar como de fato o fazem sistemas sujeitos a uma temperatura definida.

Realizamos um estudo da influência da temperatura sobre a mobilidade de sistemas compostos de portadores de carga livres em polímeros. Naturalmente, para se fazer uma investigação efetiva sobre mobilidade do sistema como um todo, é necessário o estudo da estabilidade das estruturas em determinado sistema, visto ser definida a mobilidade na amostra como uma grandeza média das mobilidades de seus portadores. Assim, escolhemos simular o mesmo sistema em duas configurações distintas: uma em que a estabilidade da estrutura fosse testada com a temperatura, e outro em que a própria mobilidade entrasse em consideração. Dessa forma tivemos uma descrição completa do sentido em que varia a mobilidade do sistema com a temperatura.

Uma vez que se sabe que pólarons são estruturas pouco estáveis em polímeros de simetria trans, a escolha dessa combinação foi eficiente para um teste acerca de estabilidade. A primeira das configurações, portanto, consiste em um pólaron carregado se movendo num polímero conjugado de simetria trans sob ação de um campo elétrico. Ao sistema, aplicou-se dois regimes distintos de temperatura. Verificamos uma grande instabilidade do pólaron nesse tipo de sistema, consistente com [9]. O principal resultado da simulação é a perda adicional de estabilidade com o aumento da temperatura, ou seja, o pólaron tende a desaparecer mais rapidamente, o que significa que sistemas termicamente mais excitados possuem portadores de carga mais instáveis.

Verificado que, de fato, a temperatura por si só pode gerar instabilidade dos portadores de carga, tratamos, em seguida, a mobilidade. Para tanto, um sistema

análogo ao anterior foi simulado mas desta vez usando um polímero de simetria cis, onde sabe-se ser o pólaron estrutura mais estável. Nesse caso a consistência do sistema foi mantida por toda a simulação. Em outros termos, o regime aplicado nessa simulação não é suficiente para desestabilizar o pólaron. Como resultado observamos um incremento na velocidade média do portador, se refletindo em sua mobilidade, com o concomitante aumento da temperatura do sistema. O aumento da velocidade média pode ser explicado pela diminuição da conjugação, bem como pelo aumento da largura do pólaron.

Estes dois resultados em conjunto permite que se chegue à conclusão que a temperatura tem o efeito de aumentar a mobilidade de portadores de carga, respeitada a integridade do portador. Assim sendo, em determinado regime onde a integridade dos portadores é mantida, o aumento da mobilidade dos portadores implicaria, a priori, aumento da mobilidade medida do sistema como um todo.

A análise isolada destes resultados poderia levar à idéia de que o único efeito sobre o portador individual que a temperatura é capaz de exercer é no sentido de aumento de mobilidade. Esse raciocínio não se mantém quando se leva em consideração a analogia com portadores usuais que colidem entre si, diminuindo sua velocidade de *drift*. Para levar efeitos de colisões em consideração, realizamos simulações onde consideramos uma densidade de portadores bem maior no sistema. Nessas condições observamos que, dada uma maior densidade de pólarons, a temperatura diminui a mobilidade dos portadores e da amostra como um todo, sem prejudicar a estabilidade de cada quasi-partícula.

Dessa forma, a conclusão geral que pode ser tecida é que para regimes de baixa densidade de portadores, a temperatura aumenta a mobilidade da amostra, desde que o portador se mantenha íntegro. Para grandes densidades, esse efeito compete com colisões entre portadores. O efeito global observado é uma perda na mobilidade, para esse caso.

Trabalhamos, também, com a investigação da influência da temperatura em um sistema composto de portadores submetidos a condições restritivas ao movimento de portadores, isto é, pólarons submetidos a interações com impurezas e outras cadeias. Neste caso duas situações distintas foram investigadas.

Na primeira construção considerou-se dois pólarons em uma única cadeia. Um dos pólarons era livre para se mover sob ação do campo elétrico enquanto o outro era preso por uma impureza. A idéia foi fazer o polaron livre incidir sobre o polaron alvo e estudar sob quais condições se verificava a soltura.

Tal sistema foi estudado sob a aplicação de dois campos e duas temperaturas distintas. No caso do campo mais fraco, o resultado obtido foi que aumento de temperatura permite que o polaron inicialmente livre passe pela impureza atingindo o outro lado da cadeia, enquanto na ausência de temperatura tal regime dava lugar a um sistema com aprisionamento de portadores após a colisão.

Ao aumentarmos o campo, observamos a tendência da temperatura aumentar a mobilidade da amostra. A ultrapassagem do polaron incidente pela impureza prescinde de imposição de temperatura nesse caso, mas quando essa é implementada, o resultado é a soltura de ambos os pólaron.

Na segunda construção, estudamos um sistema composto de duas cadeias parcialmente acopladas de polímeros em sua simetria cis. A intenção foi verificar efeitos de um campo elétrico na transferência de um polaron de uma das cadeias com destino à outra.

Submetemos o sistema a dois regimes térmicos distintos, sendo considerado o mesmo campo elétrico de aceleração. A primeira temperatura usada foi a de zero kelvin conforme o modelo SSH padrão. Observamos a efetiva transferência entre cadeias do polaron após múltiplas colisões. Entretanto, ao se estabelecer na cadeia de destino o polaron apresentou-se confinado na região de acoplamento.

No segundo caso repetimos a simulação para a temperatura de 50 K, e

obtivemos como resultado uma transferência bem mais rápida, bem como o não confinamento do pólaron na região de acoplamento. Em outras palavras, mais uma vez a temperatura dá origem a um sistema com portadores livres.

Esses dois conjuntos de resultados também apontam para uma melhora na condutividade do sistema com o aumento da temperatura. Isso quer dizer que um sistema dotado de portadores de carga submetidos a obstáculos, sejam físicos (como a extremidade da cadeia) sejam de interações (como impureza e acoplamento) recebe um incremento em sua mobilidade total com o aumento de temperatura.

A partir deste trabalho pôde-se chegar à conclusão que a mobilidade dos portadores possui uma dependência direta com a temperatura em sistemas com baixa densidade de portadores de carga. A energia fornecida pela temperatura imposta na rede pode, em alguma medida, ser convertida em movimento para pólarons livres. As oscilações térmicas podem, ainda, servir como o ruído necessário para que o portador de carga se solte de eventuais armadilhas, tais quais impurezas, a borda da cadeia ou mesmo uma região de interação intercadeias. Finalmente, concluímos que a principal origem do aumento de mobilidade dos portadores fornecido com a temperatura decorre da maior largura do pólaron para esse caso.

Assim sendo, a temperatura auxilia na mobilidade de sistemas baseados em polímeros condutores exceto em dois importantes casos. O primeiro é quando a estabilidade dos portadores é colocada em cheque. Temperaturas maiores podem destruir portadores. Nesse caso, ainda que os portadores remanescentes possam ter recebido um incremento na mobilidade, o fato é que haverá um menor número de portadores, e com isso a mobilidade total do sistema com estes portadores poderá cair. O segundo caso em que a temperatura prejudica a mobilidade é quando uma grande densidade de portadores é considerada. Nesse caso colisões entre portadores diminuem suas velocidades de deriva, piorando a condutividade.

Como perspectivas de trabalho futuro na mesma linha deste, seria inte-

ressante realizar um estudo quantitativo sobre mobilidade. Em outras palavras, enquanto o presente trabalho se preocupou em explorar qualitativamente em que sentido varia a mobilidade de portadores com a temperatura aplicada, o trabalho proposto terá como objetivo calcular numericamente a mobilidade da amostra em termos de parâmetros como a própria temperatura, densidade de portadores, presença de impurezas, entre outros. Comparando os valores obtidos para essas amostras com aqueles presentes na literatura experimental, poder-se-á encontrar valores ótimos dessas grandezas para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. O último sistema apresentado, por exemplo, consiste num protótipo muito próximo do real para fios condutores orgânicos. Um estudo mais acurado acerca das condições de mobilidade da amostra pode permitir que o encadeamento entre moléculas de polímeros condutores dê origem a fios orgânicos eficientes.

Outras perspectivas para trabalhos futuros dizem respeito a fenômenos como foto-excitação e ionização e como se comportam portadores de carga sujeitos a essas condições na presença de regimes térmicos determinados. Tipos alternativos de sistemas, muito úteis em eletrônica quântica, podem também ser estudados como polímeros de cadeia ramificada. Nesse sentido, a partir da disposição entre esses vários sistemas, um protótipo mais avançado de dispositivo eletrônico pode ser simulado. Uma maior concordância dos resultados de um trabalho sobre a mobilidade de portadores em tais sistemas com os obtidos experimentalmente é, portanto, esperada dados os resultados obtidos no presente trabalho.

Como conclusão adicional que se tira do trabalho é a grande semelhança nos efeitos pró mobilidade que tanto campo elétrico quanto temperatura exercem no sistema. Há de se tomar cuidado, entretanto, porque a origem do aumento de mobilidade decorrente de cada um dos efeitos é bastante distinta, o que reflete na contribuição que cada um deles fornece à diferença de mobilidade do sistema. Outra perspectiva de trabalho futuro é a investigação da competição entre efeitos de campo

e de temperatura, isso é, em que tipo de sistema e com quais mecanismos se dá tais ganhos, ou mesmo perdas, de mobilidade.

Referências Bibliográficas

- [1] Hideki Shirakawa and Sakuji Ikeda. Preparation and morphology of as-prepared and highly stretch-aligned polyacetylene. *Synthetic Metals*, 1(2):175.
- [2] Alan J. Heeger. Nobel lecture: semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *Review of Moderns Physics*, 73(3):681–700, 2001.
- [3] Rudolph Ernst Peierls. *Quantum Theory of Solids*. Oxford, UK, 1955.
- [4] C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, and Alan G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 39(17):1098–1101, 1977.
- [5] G. Korteweg, D. J. e de Vries. On the change of form of long waves advancing in a rectangular canal, and on a new type of long stationary waves. *Philosophical Magazine*, 39(2):422, 1895.
- [6] W. P. Su, J. R. Schrieffer, and A. J. Heeger. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, 22, 1980.
- [7] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer, and W. P. Su. Solitons in conducting polymers. *Review of Moderns Physics*, 60(3):781–850, 1988.

-
- [8] Shuhua Li Jing Ma and Yuansheng 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, 2002.
- [9] S.A. Brazovski and N.N. Kirova. Excitons, polarons and bipolarons in conducting polymers. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 33(1):6–10, 1981.
- [10] Yu Lu. *Solitons and Polarons in Conducting Polymers*. World Scientific, 1988.
- [11] H. Gao W. Zhao H. Chen L. Ma, Y. Song and S. Pang. *Appl. Phys. Lett.*, 69, 1996.
- [12] C. Lepienski R. Toniolo and I. Hümmelgen. *Electronics Letters*, 40, 2004.
- [13] A. Bernanose, M. Comte, and P. Vouaux. Electroluminescent light-emitting device.
- [14] J. McGinness, P. Corry, and P. Proctor. Amorphous semiconductor switching in melanins. 183(853), 1974.
- [15] Yoseph Bar-Cohen. Nasa to use artificial muscles on space probe. Technical report, NASA, October 2003.
- [16] Daniel Moses, Arthur Dogariu, and Alan J. Heeger. Ultrafast photoinduced charge generation in conjugated polymers. *Chemical Physics Letters*, 316(5-6):356–360, 2000.
- [17] Geraldo Magela e Silva and Akira Terai. Dynamics of solitons in polyacetylene with interchain coupling. *Physical Review B*, 47(19):12568–12577, 1993.

-
- [18] Geraldo Magela e Silva. Electric-field effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymers. *Physical Review B*, 61(16):10777–10781, 2000.
- [19] I. N. Hulea, S. Fratini, H. Xie, C. L. Mulder, N. N. Iossad, G. Rastelli, S. Ciuchi, and A. F. Morpurgo. Tunable frohlich polarons in organic single-crystal transistors. *Nature Materials*, 5(12):982–986, Dezembro 2006.
- [20] Hari Singh Nalwa, editor. *Handbook of Advanced Electronic and Photonic Materials and Devices*. Academic Press, 2000.
- [21] M. Angelopoulos. Conducting polymers in microelectronics. *IBM Journal of Research and Development*, 45(1):57, 2001.
- [22] Attila Szabo e Neil Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. McGraw-Hill, 1989.
- [23] Don S. Lemons. *An Introduction to Stochastic Processes in Physics*. The Johns Hopkins University Press, Baltimore and London, 2002.
- [24] L. Doob, J. *Stochastic Processes*. John Wiley and Sons, Inc., 1990.
- [25] T. Tomé and M. J. de Oliveira. *Dinâmica Estocástica e Irreversibilidade*. Edusp, 2001.
- [26] Neil W. Ashcroft e N. David Mermin. *Solid State Physics*. Brooks/Cole, 1976.
- [27] M. P. Lima and G. M. e Silva. Dynamical evolution of polaron to bipolaron in conjugated polymers. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(22):224304, 2006.
- [28] A. Terai and Y. Ono. *J Phys Soc Jpn*, 55(213), 1986.
- [29] J. B. Johnson. *Physical Review*, 32, 1928.

-
- [30] Cleber da Silva Pinheiro and Geraldo Magela e Silva. Use of polarons and bipolarons in logical switches based on conjugated polymers. *Phys. Rev. B*, 65(9):094304, Feb 2002.
- [31] Åsa Johansson and Sven Stafström. Polaron dynamics in a system of coupled conjugated polymer chains. *Phys. Rev. Lett.*, 86(16):3602–3605, Apr 2001.
- [32] Hideki Shirakawa and Sakuji Ikeda. Preparation and morphology of as-prepared and highly stretch-aligned polyacetylene. *Synthetic Metals*, 1(2):175–184, Mar 1980.
- [33] A. S. Sedra and K. C. Smith. *Microelectronic Circuits*. Oxford, 1998.
- [34] N. D. Ashcroft, N. W. e Mermin. *Solid State Physics*. Brooks/Cole, 1976.
- [35] H. Sirringhaus, R. J. Wilson, R. H. Friend, M. Inbasekaran, W. Wu, E. P. Woo, M. Grell, and D. D. C. Bradley. Mobility enhancement in conjugated polymer field-effect transistors through chain alignment in a liquid-crystalline phase. *Applied Physics Letters*, 77(3):406, 2000.
- [36] R. H. et al Friend. *Nature*, 121(397), 1999.
- [37] C. Tanase, P. W. M. Blom, and D. M. de Leeuw. *Phys Rev B*, 70(193202), 2004.
- [38] J. H. et.al Burroughes. *Nature*, 347(539), 1990.
- [39] A. R. Brown, C. P. Jarrett, and M. de Leeuw, D. M.; Matters. *Synthetic Metals*, 88(37), 1997.
- [40] N. I. Craciun, J. J. Brondijk, and P. W. M. Blom. *Physical Review B*, 77(035206), 2008.
- [41] H. J. Snaith and M. GrätzelPhys. *Physical Review Letters*, 98(177402), 2007.

-
- [42] C. Tanase, E. J. Meijer, P. W. M. Blom, and D. M. de Leeuw. *Physical Review Letters*, 91(216601), 2003.
- [43] M. Hultell and S. Stafström. *Chemical Physics Letters*, 428(446), 2006.
- [44] A. Anders and S. Stafström. *Physical Review B*, 69(235205), 2005.
- [45] Y. Li, X. Liu, J. Fu, D. Liu, S. Xie, and L. Mei. *Physical Review B*, 74(184303), 2006.
- [46] William D. Callister. *Material Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley and Sons, Inc., 2000.
- [47] Hiroyuki Matsui, Tatsuo Hasegawa, Yoshinori Tokura, Maki Hiraoka, and Toshikazu Yamada. Polaron motional narrowing of electron spin resonance in organic field-effect transistors. *Physical Review Letters*, 100(12):126601, 2008.
- [48] Robert J. Cotter. *Time-of-flight mass spectrometry*. Columbus, OH, 1994.
- [49] Samson A. Jenekhe. *Nature Materials*, 7, 2008.
- [50] Iain McCulloch et. al. *Nature Materials*, 5, 2006.
- [51] Takaaki Manaka¹ and Eunju Lim, Ryousuke Tamura¹, and Mitsumasa Iwamoto. *Nature Photonics*, 1, 2007.
- [52] Katsuichi Kanemoto, Ko Furukawa, Nobukazu Negishi, Yoshio Aso, and Tetsuo Otsubo. *Physical Review B*, 76, 2007.
- [53] Katsuichi Kanemoto, Tatsuhisa Kato, Yoshio Aso, and Tetsuo Otsubo. ESR studies on polarons in long oligothiophenes. *Phys. Rev. B*, 68(9):092302, Sep 2003.

- [54] Kazuhiro Marumoto, Shin ichi Kuroda, Taishi Takenobu, and Yoshihiro Iwasa. Spatial extent of wave functions of gate-induced hole carriers in pentacene field-effect devices as investigated by electron spin resonance. *Physical Review Letters*, 97(25):256603, 2006.
- [55] M. E. Gershenson, V. Podzorov, and A. F. Morpurgo. Colloquium: Electronic transport in single-crystal organic transistors. *Reviews of Modern Physics*, 78(3):973, 2006.
- [56] Y. H. Yan, Z. An, and C. Q. Wu. *The European Physical Journal B*, 42, 2004.
- [57] R. Gargano, A.F.A. Vilela, and G. M. e Silva. *Theochem*, 769, 2006.

Apêndice A

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