

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Tese de Doutorado

**ESPALHAMENTO DE PÓLARONS EM
COMPOSTOS DE POLIPARAFENILENO**

MAURÍCIO BELLISSIMO FALLEIROS

ORIENTADOR:
GERALDO MAGELA E SILVA

Brasília, junho de 2019

ESPALHAMENTO DE PÓLARONS EM COMPOSTOS DE POLIPARAFENILENO

por

Maurício Bellissimo Falleiros

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

Aprovada por:

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva (Orientador)

Instituto de Física – Universidade de Brasília

Prof. Dr. Pedro Henrique de Oliveira Neto

Instituto de Física – Universidade de Brasília

Prof. Dr. Gesiel Gomes Silva

Instituto Federal de Goiás

Prof. Dr. Leonardo Giordano Paterno

Instituto de Química – Universidade de Brasília

Prof. Dr. Geraldo Magela e Silva

Coordenador de Pós-Graduação

Instituto de Física – Universidade de Brasília

Brasília, junho de 2019

Agradecimentos

À minha família de origem, Ivan, Ana Maria (*in memoriam*), Neusa, Daniel, Vítor e Lúcia, pelo apoio irrestrito do início ao fim dessa jornada.

À Márcia e à Mariana, meus amores, pelo incentivo e paciência diários.

Ao meu orientador Prof. Geraldo Magela, pela oportunidade e pela confiança e liberdade de trabalho.

Aos professores Pedro Henrique, Wiliam, Luiz Antônio, Bernhard, Fábio e Gesiel pelas ideias, discussões e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

À Universidade Estadual de Goiás pela licença em tempo parcial para qualificação acadêmica.

Ao Instituto de Física da Universidade de Brasília pelo apoio financeiro à participação em eventos.

Ao amigo Solemar pela hospedagem no ano em que fiquei entre Brasília e Anápolis.

Resumo

A compreensão dos fenômenos envolvidos no transporte de cargas elétricas em polímeros condutores é um fator determinante para o avanço das tecnologias relacionadas, como a opto-eletrônica, conversão fotovoltaica, armazenamento de energia elétrica, biossensores e bioatuadores, entre outras. Neste trabalho, investigamos as características do transporte de cargas baseado em pólarons e bipólarons ao longo de uma cadeia do polímero *poliparafenileno* e de algumas variações, tratadas aqui como anomalias estruturais. A investigação é baseada num derivado do modelo desenvolvido por Su, Schrieffer e Heeger para o *poliacetileno*, acrescido de termos de Hubbard para consideração das interações elétron–elétron e de um fator para inclusão dos efeitos da aplicação de campo elétrico externo à molécula. O modelo resultante é desenvolvido em duas dimensões espaciais, favorecendo a introdução de características estruturais das moléculas em questão que só podem ser descritas em duas dimensões. A evolução temporal do sistema segundo o modelo é obtida pelo tratamento simultâneo e acoplado da movimentação dos átomos em torno de suas posições de equilíbrio na molécula e das funções de onda do sistema de elétrons π . São observados os detalhes estruturais das moléculas relacionados ao deslocamento dos pólarons e bipólarons e ao seu bloqueio ao interagir com as anomalias. Adicionalmente, são estudadas também algumas situações de espalhamento envolvendo dois portadores de carga de mesmo sinal, com resultados análogos a colisões entre partículas na maioria dos casos, e casos específicos em que os portadores seguem suas trajetórias prévias após breve interação.

Abstract

The understanding of charge transport related phenomena in conducting polymers is a key factor to the advancement of technologies using these materials, as opto-electronics, photovoltaic conversion, energy storage, biosensors and actuators, among others. In this work we investigate the characteristics of the polaron/bipolaron based charge transport in a single *polyparaphenylene* chain and some variations of this polymer, which we treat here as structural anomalies. The research is based on a model derived from the one developed by Su, Schrieffer and Heeger for *polyacetylene*, extended to include Hubbard terms to take into account electron–electron interactions and a factor to include effects of an external electric field applied to the molecule. The resulting model is developed in two spatial dimensions, allowing for the introduction of structural features of the molecules that can only be described in two dimensions. The time evolution of the system is obtained by simultaneous and coupled treatments of the movements of the atoms around their equilibrium positions in the chain and of the wave functions of the π electron system. We observe structural details of the molecules related to the displacement of polarons and bipolarons and its blocking when interacting with the anomalies. In addition, we describe the scattering involving two charge carriers of same sign, with results similar to particle collisions in most cases, and in specific cases the carriers follow their trajectories after a brief interaction.

Conteúdo

| | | |
|----------|--|-----------|
| 1 | Introdução | 1 |
| 1.1 | Poliparafenileno | 3 |
| 1.2 | Sólitons e Pólarons | 5 |
| 1.3 | Objetivos | 8 |
| | | |
| 2 | Modelo Teórico | 13 |
| 2.1 | Modelo SSH e o Poliacetileno | 13 |
| 2.1.1 | Posições de equilíbrio — Estados Estacionários | 15 |
| 2.1.2 | Interação elétron–elétron | 16 |
| 2.1.3 | Dinâmica do sistema — Propagação de pólarons | 18 |
| 2.2 | Extensão para duas dimensões | 20 |
| 2.3 | Hartree-Fock em 2 ^a Quantização | 29 |
| 2.3.1 | Segunda quantização | 30 |
| 2.3.2 | Princípio variacional em segunda quantização | 34 |
| 2.3.3 | Sistema multieletrônico em segunda quantização | 36 |
| 2.4 | O modelo SSH em segunda quantização | 37 |
| 2.4.1 | Tight-binding | 37 |
| 2.4.2 | Interação elétron–elétron intrasítio | 39 |
| 2.4.3 | Interação elétron–elétron entre primeiros vizinhos | 42 |
| 2.4.4 | Equações para evolução temporal do sistema | 45 |

| | |
|---|------------|
| <i>CONTEÚDO</i> | vi |
| 3 Métodos | 48 |
| 3.1 Organização do sistema computacional | 48 |
| 3.2 Tratamento dos dados | 49 |
| 3.3 Descrição das investigações | 51 |
| 3.4 Parâmetros do modelo | 52 |
| 4 Resultados e discussão | 56 |
| 4.1 Caracterização dos portadores de carga | 57 |
| 4.1.1 Estrutura estática | 57 |
| 4.1.2 Comparação com o <i>cis</i> -PA | 62 |
| 4.1.3 Dinâmica dos portadores de carga | 65 |
| 4.1.4 Massa efetiva | 75 |
| 4.1.5 Níveis energéticos | 77 |
| 4.2 Comportamento com anomalias | 79 |
| 4.2.1 Cadeias com anéis adicionais | 79 |
| 4.2.2 Cadeias com desvio axial — dobras | 86 |
| 4.3 Espalhamento de partículas de mesmo sinal | 94 |
| 4.3.1 Razão entre as massas efetivas | 100 |
| 5 Conclusão | 102 |
| A Artigo publicado (2017) | 107 |
| B Artigo publicado (2019) | 119 |

Lista de Figuras

| | | |
|------|--|----|
| 1.1 | Isômero <i>trans</i> do poliacetileno. | 1 |
| 1.2 | Isômero <i>cis</i> do poliacetileno. | 1 |
| 1.3 | Forma aromática do PPP. | 4 |
| 1.4 | Forma quinoide do PPP. | 4 |
| 1.5 | Cadeia de PA com sóliton. | 5 |
| 1.6 | Pólaron numa cadeia de <i>trans</i> -PA. | 7 |
| 1.7 | Pólaron e bipólaron numa cadeia de <i>cis</i> -PA. | 7 |
| 1.8 | Pólaron e bipólaron numa cadeia de PPP. | 8 |
| 1.9 | Cadeia de PPP com grumo assimétrico. | 9 |
| 1.10 | Cadeia de PPP com dois grumos simétricos. | 10 |
| 1.11 | Cadeia de PPP com desalinhamento tipo 1. | 10 |
| 1.12 | Cadeia de PPP com desalinhamento tipo 2. | 11 |
| 1.13 | Cadeia de PPP com desalinhamento tipo 3. | 11 |
| 2.1 | Coordenadas u_i e parâmetro de rede no PA. | 14 |
| 2.2 | Rede hexagonal de largura $N = 6$ com numeração dos sítios. | 21 |
| 2.3 | Deformações das ligações para os sítios da subrede $\{j\}$ | 24 |
| 3.1 | <i>Gap</i> em função de α e t_0 | 53 |
| 3.2 | <i>Gap</i> em função de α e t_0 com valores variados de U , V e K | 53 |
| 3.3 | <i>Gap</i> em função de α e K com valores fixos de U , V e t_0 | 54 |

| | | |
|------|--|----|
| 3.4 | <i>Gap</i> em função de U e V | 55 |
| 4.1 | Densidade de carga e deformações no PPP. | 58 |
| 4.2 | Densidade de carga ao longo da molécula. | 59 |
| 4.3 | Deformação das ligações y , z e w | 60 |
| 4.4 | Deformações dos anéis em relação à rede homogênea. | 61 |
| 4.5 | Detalhe das densidades de carga no PPP. | 62 |
| 4.6 | Detalhe das densidades de carga por sítio nos anéis. | 63 |
| 4.7 | Densidade de carga dos portadores no <i>cis</i> -PA e no PPP. | 64 |
| 4.8 | Deformações das ligações no <i>cis</i> -PA e no PPP. | 65 |
| 4.9 | Evolução temporal da densidade de carga. | 66 |
| 4.10 | Evolução temporal dos comprimentos das ligações y e z | 67 |
| 4.11 | Deslocamento do pólaron — campos elétricos variados. | 68 |
| 4.12 | Velocidade do pólaron — campos elétricos variados. | 68 |
| 4.13 | Instabilidade do pólaron sob campo forte. | 70 |
| 4.14 | Coeficiente de forma do pólaron — campos elétricos variados. | 71 |
| 4.15 | Coeficiente de forma do pólaron — campos elétricos intermediários. | 71 |
| 4.16 | Velocidade do pólaron — campos elétricos intermediários. | 72 |
| 4.17 | Deslocamento do bipólaron — campos elétricos variados. | 73 |
| 4.18 | Velocidade do bipólaron — campos elétricos variados. | 74 |
| 4.19 | Coeficiente de forma do bipólaron — campos elétricos variados. | 74 |
| 4.20 | Massa efetiva dos portadores no <i>cis</i> -PA e no PPP. | 76 |
| 4.21 | Níveis de energia eletrônicos com pólaron. | 78 |
| 4.22 | Níveis de energia eletrônicos com bipólaron. | 78 |
| 4.23 | Grumo lateral no PPP (região sem carga). | 79 |
| 4.24 | Pólaron colide com defeito e recua, nos dois sentidos. | 80 |
| 4.25 | Velocidade do pólaron antes e depois de atingir o defeito. | 81 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.26 | PPP com grumo lateral e pólaron — instantâneos. | 82 |
| 4.27 | Bipólaron colide com defeito e recua, nos dois sentidos. | 83 |
| 4.28 | Velocidade do bipólaron antes e depois de atingir o defeito. | 84 |
| 4.29 | PPP com grumo lateral e bipólaron — instantâneos. | 84 |
| 4.30 | Grumo simétrico no PPP (região sem carga). | 85 |
| 4.31 | PPP com grumo simétrico e bipólaron — instantâneos. | 86 |
| 4.32 | Dobra simples no PPP (região sem carga). | 87 |
| 4.33 | PPP com dobra simples e bipólaron — instantâneos. | 87 |
| 4.34 | Dobra dupla no PPP (região com carga). | 88 |
| 4.35 | Dobra dupla no PPP (região sem carga). | 89 |
| 4.36 | Dobra tripla no PPP (região sem carga). | 90 |
| 4.37 | Pólaron atinge a dobra e é aprisionado. | 90 |
| 4.38 | PPP com dobra tripla e pólaron — instantâneos. | 91 |
| 4.39 | Forma oscilante do pólaron preso na dobra tripla. | 92 |
| 4.40 | Pólaron em sistema com dobra tripla e alta velocidade inicial. | 93 |
| 4.41 | Pólaron após divisão na dobra tripla. | 93 |
| 4.42 | Reco do bipólaron veloz na dobra tripla. | 94 |
| 4.43 | Colisão frontal de dois pólarons positivos. | 95 |
| 4.44 | Colisões de um pólaron contra um bipólaron lento. | 96 |
| 4.45 | Colisões de um pólaron contra um bipólaron rápido. | 96 |
| 4.46 | Um pólaron atravessa um bipólaron. | 97 |
| 4.47 | Visão detalhada da ultrapassagem em cinco instantâneos. | 98 |
| 4.48 | Condições para ocorrência da ultrapassagem. | 99 |
| 4.49 | Razão entre as massas efetivas do bipólaron e do pólaron. | 101 |

Capítulo 1

Introdução

Polímeros conjugados são compostos orgânicos cujas ligações C-C da cadeia principal alternam-se entre simples e duplas. O caso prototípico é o do poliacetileno (PA), cuja estrutura não contém ramificações. Seus isômeros *trans*-PA e *cis*-PA são ilustrados nas Figuras 1.1 e 1.2.

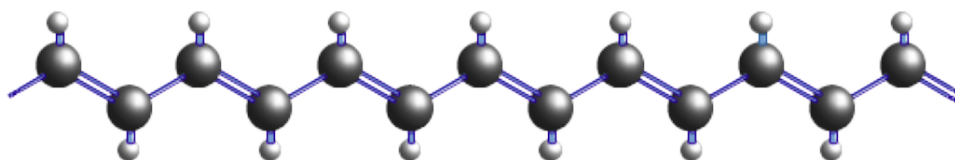


Figura 1.1: Isômero *trans* do poliacetileno.

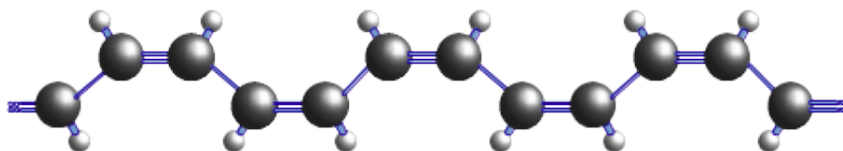


Figura 1.2: Isômero *cis* do poliacetileno.

Compostos deste tipo têm sido intensamente estudados desde que um grupo de pesquisadores obteve, nos anos 70 do século XX, o aumento da

condutividade do poliacetileno para valores da ordem de 10^4 S/cm, chegando posteriormente a 10^5 S/cm, através de dopagem [1]. Outro impulso importante neste desenvolvimento foi a sintetização de filmes finos estáveis em condição ambiente nos quais as cadeias são orientadas numa direção preferencial. Desde então, diversos outros polímeros foram incluídos na busca por propriedades interessantes para aplicações tecnológicas [2–6] e a substituição de materiais de alto custo de extração e processamento e de alto impacto ambiental, tanto na extração quanto no descarte. Além desta substituição em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, os polímeros orgânicos sintéticos forneceram abertura para outras frentes de pesquisa na área da biotecnologia, como biossensores e substituição de tecidos orgânicos [7].

O transporte de cargas em polímeros conjugados é descrito em nível molecular em termos de pólarons e bipólarons [1,8]. O polaron é um estado coletivo tipificado por duas características acopladas, presentes em moléculas de um polímero conjugado. Uma delas é a concentração da distribuição de cargas, em relação ao eixo da molécula, correspondente à carga de um elétron. Esta distribuição é referente aos elétrons menos ligados de cada átomo, que ocupam os orbitais π da molécula. A concentração não é localizada no entorno de um único átomo, mas distribuída ao longo da região ocupada por alguns átomos componentes da molécula. A outra característica é uma deformação no padrão de comprimentos de ligação entre os átomos da molécula, na mesma região onde se dá o acúmulo de cargas. A densidade de spin ao longo da molécula apresenta um pico que totaliza $1/2$, na mesma região. A aplicação de um campo elétrico externo à molécula provoca o deslocamento do polaron, de maneira coesa, ao longo do eixo da molécula.

O bipolaron é semelhante, exceto que sua concentração de carga corresponde a duas cargas elementares, as deformações da rede são mais acentuadas

e a densidade de spin é zero. Entretanto, o tamanho da região que abriga as duas características é aproximadamente o mesmo para ambos os portadores de carga.

Como os polímeros conjugados são estruturas quasi-unidimensionais, em que o transporte de carga se dá ao longo do eixo das moléculas, o modelo mais aplicado em seu estudo é essencialmente unidimensional [9]. Posteriormente, outras estruturas moleculares, cujas propriedades são também determinadas por elétrons π , como o grafeno e outros materiais quasi-bidimensionais, entraram em foco no começo deste século apresentando um série de comportamentos peculiares. Desde então, extensões bidimensionais do modelo original têm sido desenvolvidas para lidar com detalhes que são omitidos no tratamento unidimensional.

1.1 Poliparafenileno

O poliparafenileno (PPP, do inglês *polyparaphenylene*) é o caso mais simples de polímero conjugado formado por anéis de fenil e, como o poliacetileno, se torna semicondutor mediante dopagem por impurezas [10].

O PPP foi o primeiro material a produzir luminescência na faixa de comprimento de onda da cor azul, permitindo a criação de dispositivos de imagem completos, totalmente baseados em materiais orgânicos, uma vez que materiais orgânicos luminescentes em vermelho e verde já eram conhecidos.

Uma das peculiaridades do PPP é que ele aceita tanto impurezas doadoras de elétrons quanto aceitadoras deles, podendo formar semicondutores de tipos p e n , com alta capacidade de redução e oxidação. Por esta propriedade, tem sido aplicado no desenvolvimento de baterias recarregáveis [3, 11].

A estrutura molecular do PPP é representada nas Figuras 1.3 e 1.4, nas

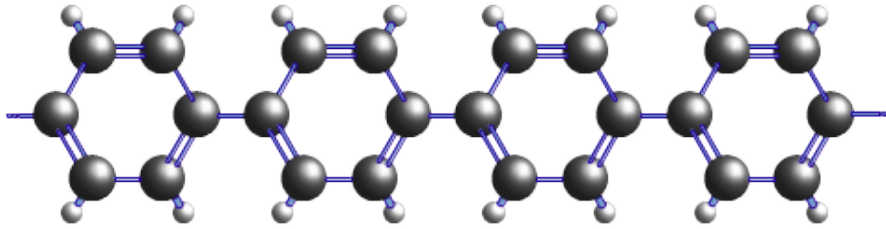


Figura 1.3: Forma aromática do PPP.

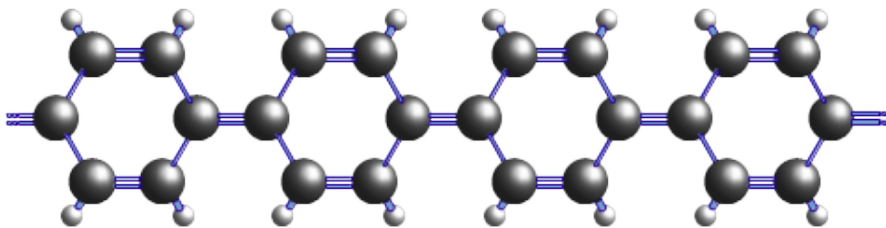


Figura 1.4: Forma quinoide do PPP.

formas aromática e quinóide. A primeira apresenta uma torção em relação ao eixo principal, enquanto a segunda é eminentemente plana e é mais estável que a primeira — principalmente no caso de cadeias mais longas e ainda mais quando carregada eletricamente [12, 13]. Este último fato é bastante conveniente para a aplicação do modelo que utilizamos, uma vez que este é baseado numa geometria plana bidimensional.

Um modelo matemático análogo ao inicialmente desenvolvido para o poli-acetileno foi implementado por Magela e Silva e seu grupo [14–16] e aplicado ao estudo dos fenômenos eletrônicos no grafeno, tanto em sua estrutura ideal quanto na presença de defeitos de formação nesta estrutura. O PPP é descrito como um caso particular de ocupação da rede hexagonal subjacente à nanofita de grafeno.

Este modelo descreve a dinâmica da rede composta pelos átomos de carbono ou grupos CH, e do sistema eletrônico correspondente aos elétrons π

da molécula. Os principais resultados são as deformações das ligações, as distribuições de carga e spin, os níveis de energia eletrônicos e a energia do sistema, em termos separados para energia cinética e potencial da rede e energia eletrônica do sistema. O transporte de carga é examinado através da dinâmica da distribuição de cargas, em termos de polárons, conforme apresentado a seguir.

1.2 Sólitons e Pólarons

Inicialmente, o transporte de carga no poliacetileno (PA) não dopado foi descrito em termos de sólitons [9]. O termo tem origem na matemática e se refere a um pacote de onda de forma bem definida e solitário, que se propaga com velocidade constante e pode interagir com outros sólitons, sofrendo ou não mudança de fase, mas sem perda da forma e da energia.

O PA, em seu estado fundamental degenerado, admite duas conformações dos orbitais π , chamadas domínios, com as ligações duplas e simples trocadas, e que podem ocorrer simultaneamente em duas regiões distintas de uma cadeia suficientemente longa, conforme ilustrado na Figura 1.5 para o caso do *trans*-PA.

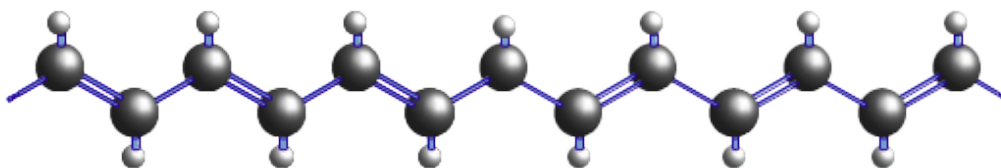


Figura 1.5: Cadeia de PA com dois domínios: o carbono central representa a parede de domínio.

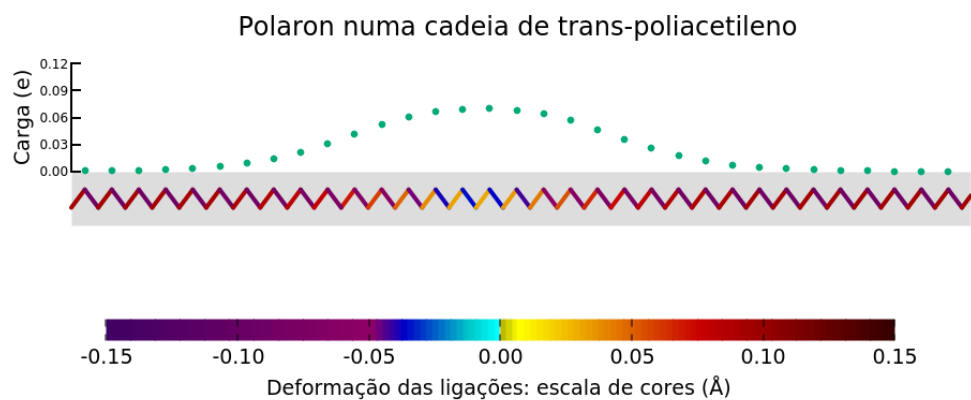
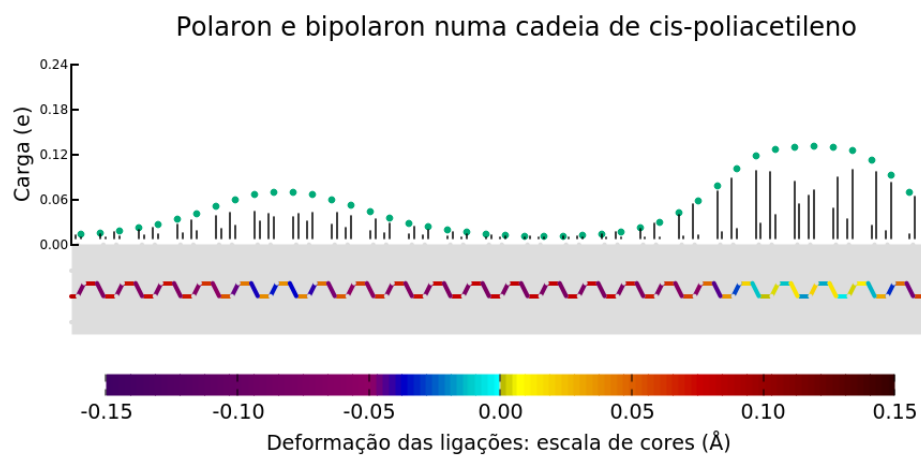
Quando estas conformações se encontram no que se chama parede de domínio, há um acúmulo de carga elétrica e conseqüente deformação da rede,

em relação à sua conformação natural, longe da parede. O acúmulo de carga e a deformação da rede não são, no entanto, localizados em um único sítio do polímero, mas sim distribuídos ao longo de vários sítios. O conjunto formado pelo excesso de carga e a consequente deformação comporta-se como o sóliton matemático. O sóliton no PA permanece estável e pode ser acelerado por um campo elétrico, como se fosse uma partícula, sem perder sua forma [17].

Um fenômeno com características semelhantes pode ser criado pela retirada ou inclusão de uma ou mais unidades de carga elétrica — através de dopagem, fotoionização ou outros processos — tanto no PA quanto em polímeros sem degenerescência do estado fundamental. As Figuras 1.6, 1.7 e 1.8 mostram esquematicamente as deformações das ligações da rede e as densidades de carga por sítio nos casos do *trans*-PA, do *cis*-PA e do PPP, respectivamente. O excesso de carga causa uma deformação na rede, de modo a minimizar a energia potencial, e o estado coletivo formado pela concentração na distribuição de carga e pelas deformações na rede é denominado pólaron, quando a deformação acomoda apenas uma carga elementar, e bipólaron, para duas cargas elementares.

Pólarons e bipólarons respondem ao campo elétrico com aceleração e permanência de sua forma, assim como o sóliton no PA. Configurações com mais de duas cargas elementares (tríons etc.) não são frequentemente relatadas na literatura. Por outro lado, na prática, cada cadeia tem um grande número de pólarons e bipólarons. Como trabalhamos com condições de contorno periódicas, estamos efetivamente simulando cadeias infinitas com um número infinito de portadores de carga.

Observa-se que o transporte de cargas ao longo das cadeias poliméricas dopadas se dá, eminentemente, pelo deslocamento de pólarons e bipólarons [8]. Desta forma, a modelagem física adequada para este fenômeno é baseada na

Figura 1.6: Pólaron numa cadeia de *trans*-PA.Figura 1.7: Pólaron e bipólaron numa cadeia de *cis*-PA.

Polaron e bipolaron numa cadeia de PPP.

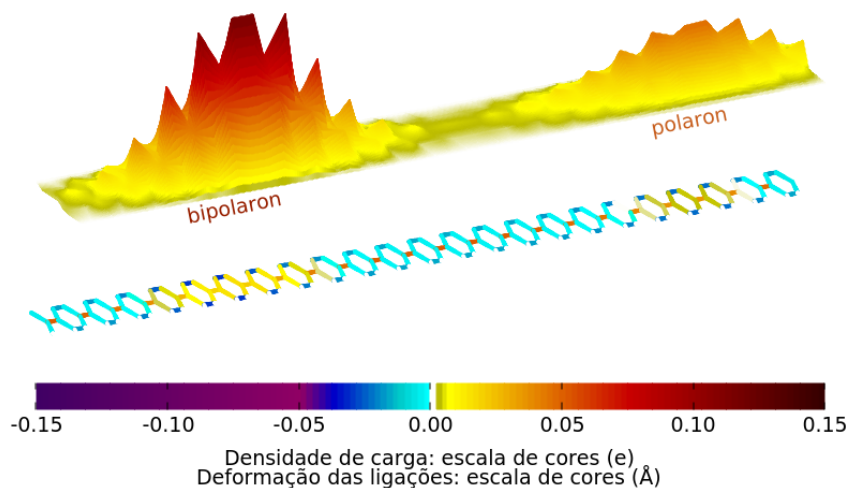


Figura 1.8: Pólaron e bipólaron numa cadeia de PPP.

descrição das deformações da rede e suas interações com o sistema eletrônico, bem como das interações internas deste.

1.3 Objetivos

Neste trabalho a mesma metodologia implementada para nanofitas de grafeno foi utilizada na modelagem e simulação do transporte de cargas ao longo de uma única cadeia do PPP, de modo a obter uma descrição microscópica do transporte de cargas neste polímero. Uma especificidade do trabalho, em relação à grande quantidade de trabalhos já publicados a respeito do transporte de cargas neste polímero é a consideração de seu caráter bidimensional.

Inicialmente, foi feita uma descrição detalhada da conformação dos componentes — distribuição da densidade de carga e deformações das ligações C–C — dos estados coletivos de pólaron e bipólaron em cadeias de PPP

ideais, topologicamente perfeitas. Também foi avaliada a evolução temporal destas conformações sob diferentes valores de campo elétrico externo. Neste caso, além dos detalhes de caráter bidimensional, temos a compatibilidade dos resultados com aqueles obtidos em modelos unidimensionais, indicando a efetividade do método.

Em seguida, foram introduzidos na cadeia do PPP alguns defeitos topológicos que só podem ser expressados em modelos bidimensionais, no intuito de melhor compreender a relação entre as deformações das ligações, o confinamento da carga nas regiões onde a deformação é maior e o movimento coordenado destes dois aspectos do sistema.

Duas categorias de variações foram consideradas. Uma foi a variação da largura da cadeia, por acréscimo de um ou mais “grupos” laterais, conforme Figuras 1.9 e 1.10.

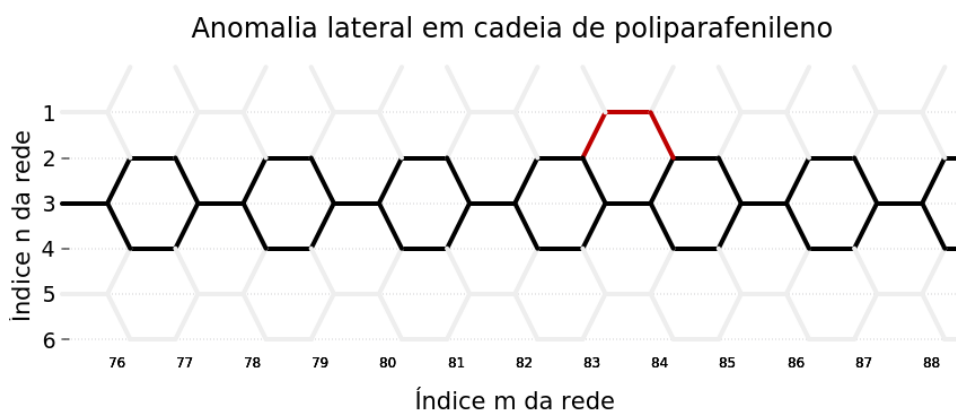


Figura 1.9: Cadeia de PPP com grupo assimétrico.

A outra foi um desalinhamento no eixo da molécula, pela inclusão de uma ou mais ligações inter-anéis em posição *meta* em acréscimo ou substituição a uma ligação *para* que caracteriza o polímero e determina parte de sua nomenclatura, conforme Figuras 1.11, 1.12 e 1.13.

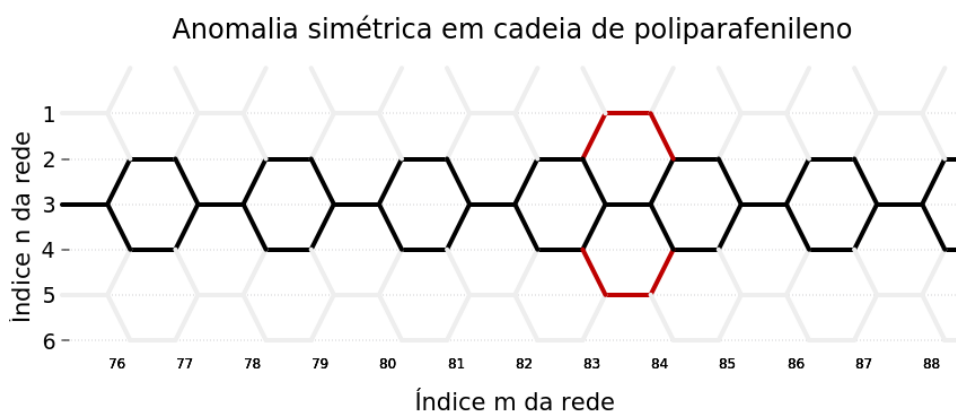


Figura 1.10: Cadeia de PPP com dois grupos simétricos.

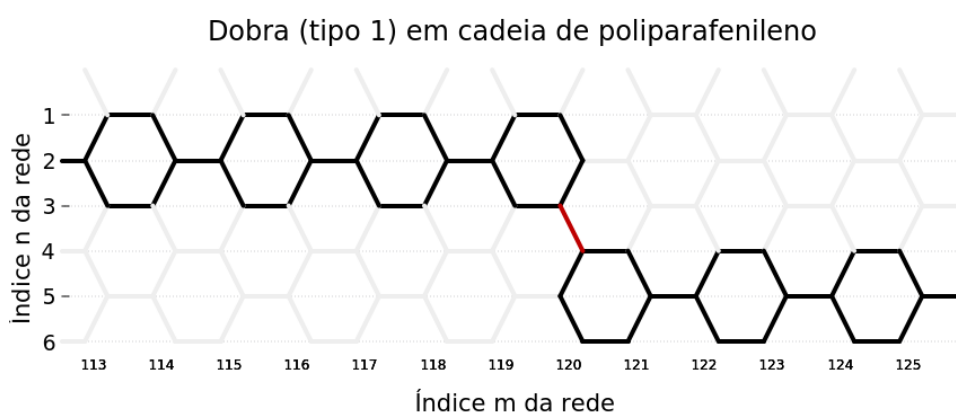


Figura 1.11: Cadeia de PPP com desalinhamento tipo 1.

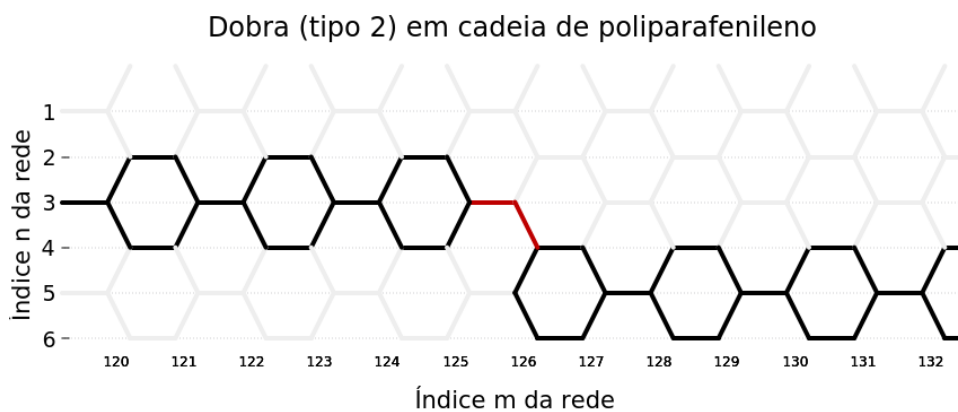


Figura 1.12: Cadeia de PPP com desalinhamento tipo 2.

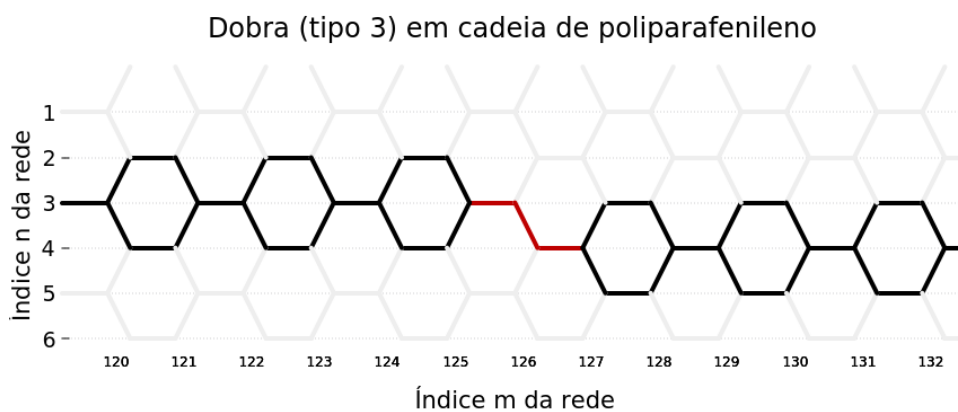


Figura 1.13: Cadeia de PPP com desalinhamento tipo 3.

Por fim, foram avaliados alguns casos de espalhamento entre portadores de carga de mesmo sinal: colisões entre pólarons de mesma carga e mesmo spin movendo-se um em direção ao outro e colisões entre pólarons e bipólarons movendo-se na mesma direção, com velocidades diferentes.

Além de contribuir para a compreensão do fenômeno de transporte de cargas nos polímeros conjugados, espera-se que os detalhes obtidos neste estudo possam ser úteis no desenho e na seleção de polímeros específicos para as diversas aplicações tecnológicas que já se apresentam ou venham a se apresentar para os polímeros semicondutores.

Capítulo 2

Modelo Teórico

O modelo utilizado neste trabalho é um desdobramento daquele proposto por Su, Schrieffer e Heeger (SSH) [9] para o poliacetileno. Na Seção 2.1, são apresentados alguns aspectos essenciais do modelo original, unidimensional. Em seguida, na Seção 2.2, o modelo bidimensional é apresentado em maior detalhe. O método de Hartree-Fock e sua versão em Segunda Quantização são examinados na Seção 2.3 e a construção dos termos do modelo que envolvem operadores em Segunda Quantização é feita na Seção 2.4, que inclui também uma visualização da representação matricial da equação de Schrödinger, utilizada na solução computacional.

2.1 Modelo SSH e o Poliacetileno

O modelo SSH descreve as interações entre os monômeros CH, ou sítios, e os elétrons π em uma única cadeia, desprezando as interações entre cadeias distintas. O sistema é tratado unidimensionalmente e as grandezas dinâmicas relevante são as posições u_i de cada sítio, projetada no eixo da molécula, em relação a sua posição de equilíbrio na cadeia uniformemente distribuída,

conforme a Figura 2.1 e as funções de onda eletrônicas para os elétrons π . A distância entre dois sítios na cadeia uniforme, projetada sobre o eixo da molécula, é chamada de parâmetro de rede, a .

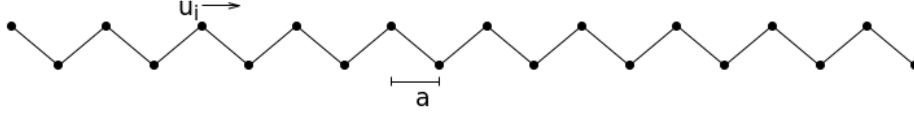


Figura 2.1: Coordenadas u_i e parâmetro de rede a na cadeia do trans-poliacetileno.

As coordenadas de configuração u_i compõem a energia potencial da rede, em aproximação harmônica, e suas derivadas temporais, a energia cinética dos núcleos atômicos, conforme o segundo e o primeiro termos, respectivamente, do Hamiltoniano do sistema, expresso pela Equação 2.1.

$$H = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i \frac{K}{2} (u_{i+1} - u_i)^2 - \sum_{i,s} [t_0 - \alpha(u_{i+1} - u_i)] (C_{i+1,s}^\dagger C_{i,s} + C_{i,s}^\dagger C_{i+1,s}), \quad (2.1)$$

em que K é a constante harmônica que parametriza a intensidade da força de ligação dos orbitais σ e m é a massa em cada sítio.

O terceiro termo do Hamiltoniano descreve elétrons π em segunda quantização, sendo C_i^\dagger e C_i os operadores de criação e aniquilação de um elétron no orbital atômico p_z relativo ao átomo do sítio i ; o fator que antecede os operadores é o termo de *hopping* acrescido de acoplamento elétron-fônon na aproximação *tight-binding* expandida em primeira ordem — t_0 é o valor da integral de *hopping* para a cadeia uniforme e α é a intensidade do acoplamento.

Como as variações nos comprimentos de ligação são pequenas em relação

ao parâmetro de rede, a aproximação harmônica para o potencial de ligação entre os núcleos e a aproximação linear para o termo de *hopping* são justificadas.

A diagonalização da parte quântica desta expressão leva à identificação dos autovalores deste Hamiltoniano com os níveis de energia dos orbitais moleculares, os quais apresentam um *gap* central, formando a estrutura de bandas que caracteriza um semicondutor.

Este modelo pode ser trabalhado de maneiras diferentes. Apresentamos a seguir o tratamento utilizado neste trabalho.

2.1.1 Posições de equilíbrio — Estados Estacionários

Para encontrar as posições u_i dos grupos CH no equilíbrio, consideramos o valor esperado da Lagrangiana construída a partir dos mesmos termos:

$$\begin{aligned} \langle L \rangle &= \langle T \rangle - \langle V \rangle \\ &= \sum_i \frac{p_i^2}{2m} - \sum_i \frac{K}{2} (u_{i+1} - u_i)^2 \\ &\quad + \sum_{i,s} [t_0 - \alpha(u_{i+1} - u_i)] (\langle C_{i+1,s}^\dagger C_{i,s} \rangle + \langle C_{i,s}^\dagger C_{i+1,s} \rangle), \end{aligned}$$

e o submetemos à equação de Euler-Lagrange, com o tempo fixo e velocidade zero

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial u_m} = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{u}_m} \right) = 0,$$

resultando em

$$y_i = -\frac{\alpha}{K} (B_{i,i+1} + \text{c.c.}), \quad (2.2)$$

em que substituímos $y_i = u_{i+1} - u_i$ por conveniência. O valor esperado dos termos quânticos é dado por

$$B_{i,i+1} = \sum_s \langle C_{i,s}^\dagger C_{i+1,s} \rangle = \sum'_{ks} b_{i+1,ks} b_{iks}^* \quad (2.3)$$

e seu complexo conjugado. Os fatores b_{iks} são os coeficientes de expansão dos orbitais moleculares como combinação linear dos orbitais atômicos, ou seja, os componentes dos autovetores do Hamiltoniano. O apóstrofo na soma indica que ela considera apenas os estados ocupados por elétrons — isto deriva do fato de que na integral $\langle C_{i,s}^\dagger C_{i+1,s} \rangle$, $C_{i,s}^\dagger C_{i+1,s}$ opera sobre a combinação linear totalmente antissimétrica dos possíveis estados ocupados (determinante de Slater) e os estados não ocupados não contribuem para o valor da integral.

Como cada nível de energia admite até dois elétrons, os N elétrons originais ocuparão apenas os $N/2$ níveis de menor energia. Esta condição permite que o modelo seja usado para moléculas com mais ou menos elétrons do que a molécula neutra, simulando condições de dopagem ou ionização.

Como o Hamiltoniano e seus autovalores e autovetores dependem das posições dos sítios (ou seja, das coordenadas generalizadas y_i), parte-se de um conjunto de valores aleatórios ou convenientemente escolhidos para os y_i , monta-se a representação matricial de H , diagonaliza-se a matriz para obter seus autovetores, calcula-se novos valores dos comprimentos das ligações, conforme a Equação (2.2), e itera-se sobre o resultado, até que haja convergência:

- montar a matriz H usando y_i
- resolver $H |\psi\rangle = E |\psi\rangle$ (diagonalizar H , numericamente)
- calcular novos $B_{i,i+1}$ e y_i
- iterar até obter convergência

2.1.2 Interação elétron–elétron

Posteriormente, foram adicionados termos correspondentes ao modelo estendido de Hubbard, para incluir interações elétron–elétron [18,19] num mesmo

sítio,

$$H^{is} = U \sum_i (C_{i\uparrow}^\dagger C_{i\uparrow} - \frac{1}{2})(C_{i\downarrow}^\dagger C_{i\downarrow} - \frac{1}{2}),$$

e entre sítios vizinhos,

$$H^{viz} = V \sum_i (C_{i\uparrow}^\dagger C_{i\uparrow} + C_{i\downarrow}^\dagger C_{i\downarrow} - 1)(C_{i+1\uparrow}^\dagger C_{i+1\uparrow} + C_{i+1\downarrow}^\dagger C_{i+1\downarrow} - 1),$$

em que U e V são parâmetros empíricos que regulam as intensidades dessas interações. As constantes aditivas são acrescentadas para dar simetria elétron-buraco ao Hamiltoniano.

Como estes termos são puramente quânticos, eles são eliminados nas derivadas da formulação Lagrangiana e sua inclusão afeta apenas os valores esperados da parte quântica. Assim, as expressões para a convergência dos comprimentos de ligação no equilíbrio, Equações 2.2 e 2.3, não mudam — apenas os valores calculados por elas, uma vez que o Hamiltoniano é outro e terá outros autovetores, com coeficientes de expansão b_{iks} diferentes da versão sem estes termos.

A inclusão destes termos no Hamiltoniano implica a alteração de sua representação matricial, com termos cujas expressões em função dos coeficientes b_{iks} :

$$\rho_{is} = \sum_k' b_{iks}^* b_{iks}$$

e

$$\tau_{is} = \sum_k' b_{i+1,ks}^* b_{iks}$$

serão formalmente deduzidas mais adiante neste capítulo, na Seção 2.4.

O algoritmo considerando estes termos é essencialmente o mesmo:

- monta matriz H usando y_i , ρ_{is} e τ_{is} ,
- resolve $H|\psi\rangle = E|\psi\rangle$ (diagonaliza H , numericamente),
- calcula novos $B_{i,i+1}$, y_i , ρ_{is} e τ_{is} ,

- itera até obter convergência.

lembrando que os valores iniciais de y_i , ρ_{is} e τ_{is} , para a primeira iteração, são aproximações quaisquer.

2.1.3 Dinâmica do sistema — Propagação de pólarons

Como o interesse deste trabalho é sobre as propriedades de transporte de carga, o modelo deve ser modificado para incluir os efeitos da aplicação de um campo elétrico externo – em geral, paralelo ao eixo da molécula. O Hamiltoniano completo é escrito como

$$\begin{aligned}
H &= \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{m} + \frac{K}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} y_i^2 \\
&- \sum_{\langle i,j \rangle, s} [e^{-i\gamma A_{i,j}} (t_0 - \alpha y_{i,j}) C_{i,s}^\dagger C_{j,s} + e^{i\gamma A_{i,j}} (t_0 - \alpha y_{i,j}) C_{j,s}^\dagger C_{i,s}] \\
&+ U \sum_i (C_{i\uparrow}^\dagger C_{i\uparrow} - \frac{1}{2})(C_{i\downarrow}^\dagger C_{i\downarrow} - \frac{1}{2}) \\
&+ V \sum_i (C_{i\uparrow}^\dagger C_{i\uparrow} + C_{i\downarrow}^\dagger C_{i\downarrow} - 1)(C_{i+1\uparrow}^\dagger C_{i+1\uparrow} + C_{i+1\downarrow}^\dagger C_{i+1\downarrow} - 1), \quad (2.4)
\end{aligned}$$

em que os fatores exponenciais do terceiro termo incluem os efeitos do campo elétrico externo em termos de um potencial vetor dependente do tempo $\mathbf{A}(t)$ projetado na direção de cada ligação: $A_{i,j} = \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i,j}$. O potencial vetor é ajustado de modo que $\mathbf{E}(t) = -(1/c)\dot{\mathbf{A}}(t)$ represente o campo aplicado. O parâmetro γ tem o valor constante $\gamma \equiv ea/(\hbar c)$, com e sendo o valor absoluto da carga elétrica unitária, c , a velocidade da luz e a , o parâmetro de rede.

A solução da parte eletrônica do sistema é a solução da equação de Schrödinger dependente do tempo. Usando o operador evolução temporal, escrevemos

$$\psi_{ks}(i, t + dt) = e^{-\frac{i}{\hbar} H(t) dt} \psi_{ks}(i, t).$$

Expressando $\psi(t)$ como combinação linear dos autovetores $\{\phi_l\}$ de H em cada instante t e substituindo no operador evolução temporal os respectivos autovalores [20],

$$\psi_{ks}(i, t + dt) = \sum_l e^{-\frac{i}{\hbar}\epsilon_l dt} \phi_{ls}(i, t) \sum_m \phi_{ls}(m, t) \psi_{ks}(m, t). \quad (2.5)$$

Para descrever a parte da rede, o procedimento algébrico é similar ao utilizado para a obtenção das posições de equilíbrio: escrevemos a lagrangiana do sistema, com os termos quânticos substituídos por seus valores esperados, e a submetemos às equações de Euler-Lagrange, com condições de contorno periódicas. Como desta vez os termos temporais não são nulos, obtemos uma expressão para a segunda derivada das coordenadas generalizadas:

$$\ddot{y}_i = -\frac{K}{m} (y_{i+1} - 2y_i + y_{i-1}) - \frac{\alpha}{m} (B_{i+1,i+2} - 2B_{i,i+1} + B_{i-1,i} + c.c.),$$

que é, então, integrada por:

$$\begin{aligned} \dot{y}_i(t + dt) &= \dot{y}_i(t) + \ddot{y}_i(t) dt, \\ y_i(t + dt) &= y_i(t) + \dot{y}_i(t) dt. \end{aligned}$$

O uso de um método de integração tão simples quanto o método de Euler se justifica na medida em que o passo de tempo utilizado, da ordem de 10^{-18} s, é pequeno o bastante para a evolução do sistema eletrônico, o que o faz extremamente pequeno para o movimento dos núcleos.

As soluções estacionárias para os y_i , b_{iks} , ρ_{is} e τ_{is} são utilizadas como condições iniciais para estas equações dinâmicas. O valor inicial das funções de onda é dado pela expansão em orbitais moleculares no fim do processo de convergência numérica para a solução estacionária:

$$\psi_{iks}(t = 0) = b_{iks}.$$

Com isso, as equações dinâmicas são calculadas iterativamente em relação ao tempo t com passo dt :

- monta matriz H usando y_i , ψ_{iks} , ρ_{is} e τ_{is} e a diagonaliza,
- calcula $\psi(t + dt) = e^{-\frac{i}{\hbar}H(t)dt}\psi(t)$,
- calcula novos $B_{i,i+1}$, \ddot{y}_i , \dot{y}_i , y_i , ψ_{iks} , ρ_{is} e τ_{is} ,
- avança passo dt no tempo t e itera até o tempo final desejado.

2.2 Extensão para duas dimensões

Uma vez que o transporte de carga em polímeros é caracterizado pelo movimento de quasi-partículas ao longo do eixo da molécula, o mesmo modelo pode ser aplicado a polímeros mais complexos do que o poliacetileno, com a utilização de valores ajustados para os parâmetros — massa dos íons, constante harmônica e intensidade das interações, especialmente a interação elétron-fônon. Entretanto, a simplificação unidimensional pode mascarar detalhes do fenômeno que sejam relacionados à movimentação dos íons em direções transversais ao eixo da molécula.

O modelo pode ser desenvolvido em duas dimensões, nos termos que envolvem coordenadas espaciais e suas derivadas, com o ajuste correspondente nas relações de vizinhança segundo as quais são calculados os termos quânticos e o termo de *hopping*.

Esta extensão foi realizada tendo em vista folhas de grafeno e aplicada com sucesso em nanofitas de grafeno [14–16], que são folhas de grafeno com uma das dimensões muito menor que a outra, uma vez que algumas configurações desta geometria apresentam *gap* entre as bandas de valência e de condução, tanto no modelo quanto em experimentos. As configurações interessantes, neste sentido, são aquelas conhecidas como *armchair*, em que as laterais da dimensão mais longa têm a mesma conformação do *cis*-poliacetileno, com larguras correspondentes às famílias $3p$ e $3p+1$ ($p = 1, 2, \dots$). As nanofitas *armchair* com largura $3p+2$ e aquelas cortadas no sentido *zigzag* (em que

as laterais da dimensão mais longa têm a mesma conformação do *trans*-PA) não apresentam gap, assim como as folhas largas de grafeno, e o regime de transporte de cargas nestes materiais é de caráter metálico.

Para modelar as nanofitas de grafeno, os sítios são localizados nos vértices de uma rede hexagonal regular, como ilustrado na figura 2.2, que apresenta

Rede hexagonal para implementação bidimensional do modelo SSH

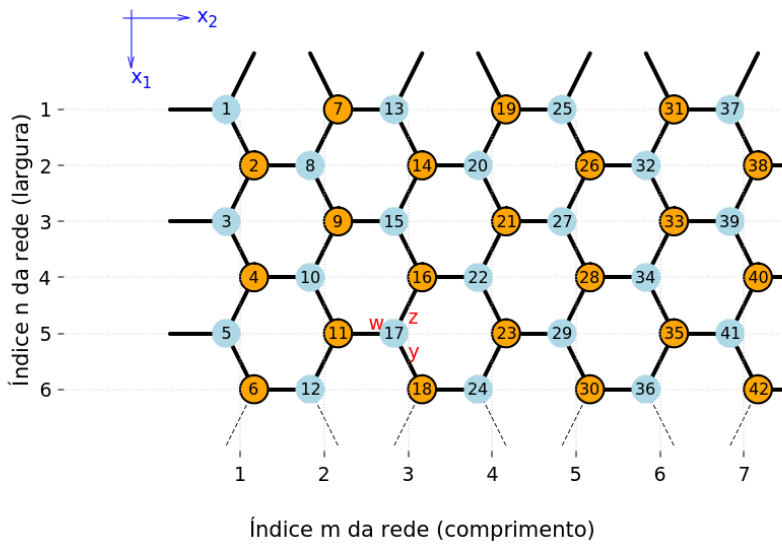


Figura 2.2: Rede hexagonal de largura $N = 6$ com numeração dos sítios. O comprimento da rede está representado na horizontal e truncado em $m = 7$. Coordenadas cartesianas são apresentadas em azul. Tipos de ligação, percorridos pelos índices ν ($\nu = y, z, w$) nas somatórias do Hamiltoniano, estão indicados por seus nomes em caracteres vermelhos. As ligações em linha tracejada correspondem às extremidades opostas, permitindo condições de contorno periódicas (possíveis também no sentido do comprimento). Apenas sítios indicados em cor laranja e com borda são percorridos pelos índices j das somatórias com duplo apóstrofo no Hamiltoniano da Eq. 2.6.

um segmento da rede, com largura $N = 6$ e truncada em seu comprimento. A

direção dos eixos coordenados espaciais está indicada em azul, e a medida de deslocamento é tomada para cada sítio em relação à sua posição de equilíbrio. A rede é dividida em duas subredes, identificadas na figura, respectivamente, pelos sítios com e sem borda, para evitar a contabilização duplicada das interações em cada ligação, já que cada ligação está associada a dois sítios. Convencionamos percorrer os sítios de uma subrede com o índice j e a outra, com k .

Assim, para um dado sítio j , suas ligações têm deformações y_j , z_j e w_j , e seus vizinhos são, na direção de cada ligação, respectivamente, $y(j)$, $z(j)$ e $w(j)$. Analogamente, para um sítio k , suas ligações têm deformações y_k , z_k e w_k e seus vizinhos são $y(k)$, $z(k)$ e $w(k)$. Apenas uma das subredes é usada nos termos do Hamiltoniano que envolvem ligações ao invés de sítios.

O Hamiltoniano é reescrito como:

$$\begin{aligned}
 H &= H_{rede} + H_{el} + H_{ee} \tag{2.6} \\
 H_{rede} &= \frac{1}{2m} \sum_{i=1}^{NM} (p_{1i}^2 + p_{2i}^2) + \frac{K}{2} \sum_{j,\nu}'' \nu_j^2 \\
 H_{el} &= - \sum_{j,\nu}'' (e^{-i\gamma A_{j,\nu(j)}} t_{\nu_j} C_{\nu(j)}^\dagger C_j + \text{h.c.}) \\
 H_{ee} &= U \sum_i^{NM} (C_{i\uparrow}^\dagger C_{i\uparrow} - \frac{1}{2})(C_{i\downarrow}^\dagger C_{i\downarrow} - \frac{1}{2}) \\
 &\quad + V \sum_{j,\nu}'' (C_{j\uparrow}^\dagger C_{j\uparrow} + C_{j\downarrow}^\dagger C_{j\downarrow} - 1)(C_{\nu(j)\uparrow}^\dagger C_{\nu(j)\uparrow} + C_{\nu(j)\downarrow}^\dagger C_{\nu(j)\downarrow} - 1),
 \end{aligned}$$

com

$$p_{ni} = m\dot{x}_{ni} \quad (n = 1, 2) \quad , \quad \nu \in \{y, z, w\} \quad \text{e} \quad t_{\nu_j} = t_0 - \alpha\nu_j,$$

em que m é a massa de cada sítio, as somas com duplo apóstrofo, $''$, percorrem os sítios da subrede $\{j\}$ e “h.c.” significa *hermitiano conjugado* da expressão precedente.

Assim como em uma dimensão, os potenciais devidos às interações elétron–elétron afetam apenas o valor esperado dos termos quânticos, cuja expressão também é mudada apenas nos índices:

$$B_{j,\nu(j)} = \sum_k' b_{\nu(j),k} b_{j,k}^*, \quad (2.7)$$

análoga à Equação 2.3.

A densidade de carga continua sendo calculada por

$$\rho_{is} = \sum_k' b_{iks}^* b_{iks},$$

e a interação entre elétrons de sítios vizinhos precisa ser generalizada em termos das relações de vizinhança:

$$\tau_{ivs} = \sum_k' b_{\nu(i)ks}^* b_{iks}.$$

A aplicação da equação de Euler-Lagrange à situação estática resulta em

$$\nu_j = -\frac{\alpha}{K}(B_{j,\nu(j)} + \text{c.c.}), \quad (2.8)$$

análoga à Equação 2.2 e que nos permite, novamente, a partir de valores iniciais aleatórios ou convenientemente informados para os ν_j , ρ_{is} e τ_{ivs} , determinar a matriz do Hamiltoniano e calcular novos valores para os ν_j , ρ_{is} e τ_{ivs} , iterativamente, até a convergência.

Para encontrar a segunda derivada temporal das deformações, mais uma vez, recorreremos à equação de Euler-Lagrange sem a restrição estática. Primeiro, é necessário expressar as deformações nos comprimentos de cada tipo de ligação σ em função das coordenadas espaciais. A deformação numa ligação y de um sítio da subrede representada sem borda na Figura 2.2 é dada pela diferença entre os comprimentos de ligação l , entre os íons em suas posições de equilíbrio, e l' , entre os íons deslocados, conforme indicado na Figura 2.3(a).

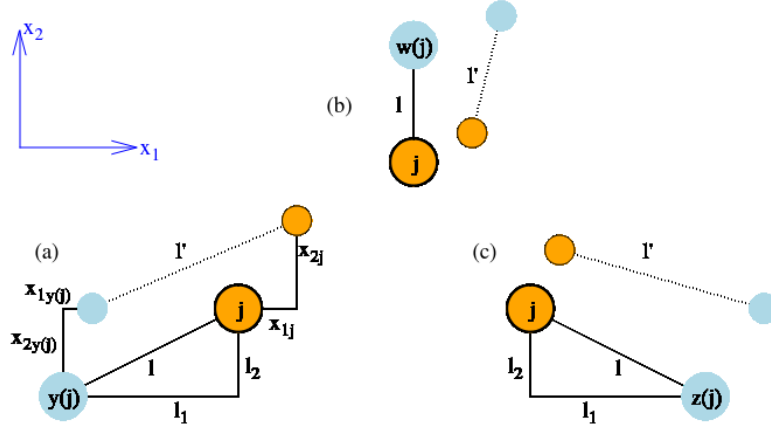


Figura 2.3: Deformações das ligações para os sítios da subrede $\{j\}$.

Expressando $l^2 = l_1^2 + l_2^2$ e $l'^2 = (l_1 + \delta l_1)^2 + (l_2 + \delta l_2)^2$, com

$$\delta l_1 = x_{1j} - x_{1y(j)} \quad \text{e} \quad \delta l_2 = x_{2j} - x_{2y(j)},$$

observamos que

$$\begin{aligned} l' &= \sqrt{(l_1 + \delta l_1)^2 + (l_2 + \delta l_2)^2} \\ &= \sqrt{l_1^2 + l_2^2 + 2(l_1 \delta l_1 + l_2 \delta l_2) + \delta l_1^2 + \delta l_2^2} \\ &= l \left(1 + \frac{2(l_1 \delta l_1 + l_2 \delta l_2)}{l^2} + \mathcal{O}(\delta l^2) \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= l \left(1 + \frac{(l_1 \delta l_1 + l_2 \delta l_2)}{l^2} + \mathcal{O}(\delta l^2) \right) \\ y &= l' - l \\ &\approx l \left(1 + \frac{(l_1 \delta l_1 + l_2 \delta l_2)}{l^2} - 1 \right) \\ &\approx \frac{(l_1 \delta l_1 + l_2 \delta l_2)}{l}. \end{aligned}$$

Na rede hexagonal, a ligação y faz um ângulo de 30° com o eixo x_1 , então

$$\frac{l_1}{l} = \frac{\sqrt{3}}{2} \quad \text{e} \quad \frac{l_2}{l} = \frac{1}{2},$$

e finalmente,

$$y_j = \frac{\sqrt{3}}{2} [x_{1j} - x_{1y(j)}] + \frac{1}{2} [x_{2j} - x_{2y(j)}]. \quad (2.9)$$

A expansão é análoga, para os outros dois tipos de ligação, com as diferenças de que, na ligação w , Figura 2.3(b),

$$\begin{aligned} \delta l_1 = x_{1j} - x_{1w(j)} & \quad \text{e} & \quad \delta l_2 = x_{2w(j)} - x_{2j} \\ \frac{l_1}{l} = 0 & \quad \text{e} & \quad \frac{l_2}{l} = 1, \end{aligned}$$

e na ligação z , Figura 2.3(c),

$$\begin{aligned} \delta l_1 = x_{1z(j)} - x_{1j} & \quad \text{e} & \quad \delta l_2 = x_{2j} - x_{2z(j)} \\ \frac{l_1}{l} = \frac{\sqrt{3}}{2} & \quad \text{e} & \quad \frac{l_2}{l} = \frac{1}{2}, \end{aligned}$$

resultando nas deformações

$$z_j = \frac{\sqrt{3}}{2} [x_{1z(j)} - x_{1j}] + \frac{1}{2} [x_{2j} - x_{2z(j)}] \quad (2.10)$$

$$w_j = x_{2w(j)} - x_{2j}. \quad (2.11)$$

Seguindo os mesmos passos, as deformações considerando a subrede $\{k\}$ (dos sítios representados com borda, na Figura 2.2) são

$$y_k = \frac{\sqrt{3}}{2} [x_{1k} - x_{1y(k)}] + \frac{1}{2} [x_{2k} - x_{2y(k)}] \quad (2.12)$$

$$z_k = \frac{\sqrt{3}}{2} [x_{1z(k)} - x_{1k}] + \frac{1}{2} [x_{2k} - x_{2z(k)}] \quad (2.13)$$

$$w_k = x_{2w(k)} - x_{2k}. \quad (2.14)$$

Procuramos expressões para \ddot{y}_j , \ddot{z}_j e \ddot{w}_j (ou \ddot{y}_k , \ddot{z}_k e \ddot{w}_k). Primeiramente, tomamos a segunda derivada temporal das Equações 2.9 a 2.11 (ou, alternativamente, das Equações 2.12 a 2.14, conforme a escolha da subrede), multi-

plicadas pela massa m dos íons:

$$m\ddot{y}_j = \frac{\sqrt{3}}{2} [m\ddot{x}_{1j} - m\ddot{x}_{1y(j)}] + \frac{1}{2} [m\ddot{x}_{2j} - m\ddot{x}_{2y(j)}] \quad (2.15)$$

$$m\ddot{z}_j = \frac{\sqrt{3}}{2} [m\ddot{x}_{1z(j)} - m\ddot{x}_{1j}] + \frac{1}{2} [m\ddot{x}_{2j} - m\ddot{x}_{2z(j)}] \quad (2.16)$$

$$m\ddot{w}_j = m\ddot{x}_{2w(j)} - m\ddot{x}_{2j}. \quad (2.17)$$

Observamos que todos os termos à direita das igualdades correspondem ao termo da derivada temporal na equação de Euler-Lagrange:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{x}_{nl}} &= \sum_{m,i} m \dot{x}_{mi} \frac{\partial \dot{x}_{mi}}{\partial \dot{x}_{nl}} = m \dot{x}_{nl} \\ \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{x}_{nl}} \right) &= m \ddot{x}_{nl}, \end{aligned}$$

onde $n = 1, 2$ e l percorre todos os sítios, sejam da subrede escolhida, sejam seus vizinhos, na outra subrede, nas direções y , z e w .

Assim, podemos igualá-los às expressões da derivada espacial da equação de Euler-Lagrange, que podem ser escritas genericamente, para cada subrede, como

$$\begin{aligned} \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial x_{nl}} &= - \sum_{j\nu} \left\{ K \nu_j \frac{\partial \nu_j}{\partial x_{nl}} + \alpha \left(\frac{\partial \nu_j}{\partial x_{nl}} B_{j,\nu(j)} + \text{c.c.} \right) \right\} \\ &= - \sum_{k\nu} \left\{ K \nu_k \frac{\partial \nu_k}{\partial x_{nl}} + \alpha \left(\frac{\partial \nu_k}{\partial x_{nl}} B_{k,\nu(k)} + \text{c.c.} \right) \right\}, \end{aligned}$$

onde j e k percorrem os sítios de uma e de outra subrede, separadamente.

Precisamos explicitar as ligações $\nu = y, z, w$ e as coordenadas $x_{nl} = x_{1l}, x_{2l}$ para calcular suas derivadas parciais, nos membros à direita. Em benefício da clareza e da concisão, vamos expressar apenas os termos com o fator K , uma vez que os termos com o fator α são multiplicados pelas mesmas parciais. Abreviaremos este termo como \mathcal{A} , como indicado na primeira equação a seguir, e o reabriremos ao final.

Para as variáveis de posição x_1 de cada sítio, na subrede $\{j\}$,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial x_{1l}} &= - \sum_j \left\{ K \left(y_j \frac{\partial y_j}{\partial x_{1l}} + z_j \frac{\partial z_j}{\partial x_{1l}} + w_j \frac{\partial w_j}{\partial x_{1l}} \right) \right. \\
&\quad \left. + \alpha \left(\frac{\partial y_j}{\partial x_{1l}} B_{j,y(j)} + \frac{\partial z_j}{\partial x_{1l}} B_{j,z(j)} + \frac{\partial w_j}{\partial x_{1l}} B_{j,w(j)} + \text{c.c.} \right) \right\} \\
&= - \sum_j \left\{ K \left(y_j \frac{\partial y_j}{\partial x_{1l}} + z_j \frac{\partial z_j}{\partial x_{1l}} + w_j \frac{\partial w_j}{\partial x_{1l}} \right) + \mathcal{A}_{1j} \right\} \\
&= - \sum_j \left\{ K \left(\frac{\sqrt{3}}{2} y_j \frac{\partial x_{1j}}{\partial x_{1l}} - \frac{\sqrt{3}}{2} z_j \frac{\partial x_{1j}}{\partial x_{1l}} + 0 w_j \frac{\partial x_{1j}}{\partial x_{1l}} \right) + \mathcal{A}_{1j} \right\},
\end{aligned}$$

e fazendo a somatória,

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial x_{1j}} = - \frac{K\sqrt{3}}{2} [y_j - z_j] - \mathcal{A}_{1j}. \quad (2.18)$$

E na subrede $\{k\}$,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial x_{1l}} &= - \sum_k \left\{ K \left(y_k \frac{\partial y_k}{\partial x_{1l}} + z_k \frac{\partial z_k}{\partial x_{1l}} + w_k \frac{\partial w_k}{\partial x_{1l}} \right) + \mathcal{A}_{1k} \right\} \\
&= - \sum_k \left\{ K \left(-\frac{\sqrt{3}}{2} y_k \frac{\partial x_{1k}}{\partial x_{1l}} + \frac{\sqrt{3}}{2} z_k \frac{\partial x_{1k}}{\partial x_{1l}} + 0 w_k \frac{\partial x_{1k}}{\partial x_{1l}} \right) + \mathcal{A}_{1k} \right\},
\end{aligned}$$

logo,

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial x_{1k}} = - \frac{K\sqrt{3}}{2} [-y_k + z_k] - \mathcal{A}_{1k}. \quad (2.19)$$

Analogamente, para as variáveis x_2 , na subrede $\{j\}$,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial x_{2l}} &= - \sum_j \left\{ K \left(y_j \frac{\partial y_j}{\partial x_{2l}} + z_j \frac{\partial z_j}{\partial x_{2l}} + w_j \frac{\partial w_j}{\partial x_{2l}} \right) + \mathcal{A}_{2j} \right\} \\
&= - \sum_j \left\{ K \left(\frac{1}{2} y_j \frac{\partial x_{2j}}{\partial x_{2l}} + \frac{1}{2} z_j \frac{\partial x_{2j}}{\partial x_{2l}} - w_j \frac{\partial x_{2j}}{\partial x_{2l}} \right) + \mathcal{A}_{2j} \right\},
\end{aligned}$$

assim,

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial x_{2j}} = - \frac{K}{2} [y_j + z_j - 2w_j] - \mathcal{A}_{2j}, \quad (2.20)$$

e na subrede $\{k\}$,

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial x_{2l}} &= - \sum_k \left\{ K \left(y_k \frac{\partial y_k}{\partial x_{2l}} + z_k \frac{\partial z_k}{\partial x_{2l}} + w_k \frac{\partial w_k}{\partial x_{2l}} \right) + \mathcal{A}_{2k} \right\} \\
&= - \sum_k \left\{ K \left(-\frac{1}{2} y_k \frac{\partial x_{2k}}{\partial x_{2l}} - \frac{1}{2} z_k \frac{\partial x_{2k}}{\partial x_{2l}} + w_k \frac{\partial x_{2k}}{\partial x_{2l}} \right) + \mathcal{A}_{2k} \right\}, \\
&= -\frac{K}{2} [-y_k - z_k + 2w_k] - \mathcal{A}_{2k}. \tag{2.21}
\end{aligned}$$

Finalmente, escolhendo a subrede $\{j\}$, com os índices k referindo-se aos vizinhos $y(j)$, $z(j)$ e $w(j)$, introduzimos no lugar dos termos do tipo $m\ddot{x}_{nj}$ os resultados (2.18) e (2.20), e no lugar dos termos do tipo $m\ddot{x}_{n\nu(j)}$ os resultados (2.19) e (2.21) nas Equações (2.15) a (2.17):

$$\begin{aligned}
m\ddot{y}_j &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left\{ -\frac{K\sqrt{3}}{2} [(y_j - z_j) - (-y_{y(j)} + z_{y(j)})] \right\} + \\
&\quad + \frac{1}{2} \left\{ -\frac{K}{2} [(y_j + z_j - 2w_j) - (-y_{y(j)} - z_{y(j)} + 2w_{y(j)})] \right\} - \mathcal{A}_y \\
&= \frac{K}{2} [-4y_j + z_j + w_j + z_{y(j)} + w_{y(j)}] - \mathcal{A}_y,
\end{aligned}$$

$$\text{com } \mathcal{A}_y = \frac{\sqrt{3}}{2} (\mathcal{A}_{1j} - \mathcal{A}_{1y(j)}) + \frac{1}{2} (\mathcal{A}_{2j} - \mathcal{A}_{2y(j)}),$$

$$\begin{aligned}
m\ddot{z}_j &= \frac{\sqrt{3}}{2} \left\{ -\frac{K\sqrt{3}}{2} [(-y_{z(j)} + z_{z(j)}) - (y_j - z_j)] \right\} + \\
&\quad + \frac{1}{2} \left\{ -\frac{K}{2} [(y_j + z_j - 2w_j) - (-y_{z(j)} - z_{z(j)} + 2w_{z(j)})] \right\} - \mathcal{A}_z \\
&= \frac{K}{2} [-4z_j + y_j + w_j + y_{z(j)} + w_{z(j)}] - \mathcal{A}_z,
\end{aligned}$$

$$\text{com } \mathcal{A}_z = \frac{\sqrt{3}}{2} (\mathcal{A}_{1z(j)} - \mathcal{A}_{1z}) + \frac{1}{2} (\mathcal{A}_{2j} - \mathcal{A}_{2z(j)})$$

e

$$\begin{aligned}
m\ddot{w}_j &= -\frac{K}{2} [(-y_{w(j)} - z_{w(j)} + 2w_{w(j)}) - (y_j + z_j - 2w_j)] - \mathcal{A}_w \\
&= -\frac{K}{2} [4w_j - y_j - z_j - y_{w(j)} - z_{w(j)}] - \mathcal{A}_w,
\end{aligned}$$

$$\text{com } \mathcal{A}_w = \mathcal{A}_{1w(j)} - \mathcal{A}_{1w}.$$

Por fim, abrindo os \mathcal{A}_ν

$$\begin{aligned} \ddot{y}_j = & -\frac{K}{2m} [4y_j - z_j - w_j - z_{y(j)} - w_{y(j)}] + \\ & -\frac{\alpha}{2m} [4B_{j,y(j)} - B_{j,z(j)} - B_{j,w(j)} \\ & - B_{y(j),z(y(j))} - B_{y(j),w(y(j))} + \text{c.c.}] , \end{aligned} \quad (2.22)$$

$$\begin{aligned} \ddot{z}_j = & -\frac{K}{2m} [4z_j - y_j - w_j - y_{z(j)} - w_{z(j)}] + \\ & -\frac{\alpha}{2m} [4B_{j,z(j)} - B_{j,y(j)} - B_{j,w(j)} \\ & - B_{z(j),y(z(j))} - B_{z(j),w(z(j))} + \text{c.c.}] \end{aligned} \quad (2.23)$$

e

$$\begin{aligned} \ddot{w}_j = & -\frac{K}{2m} [4w_j - y_j - z_j - y_{w(j)} - z_{w(j)}] + \\ & -\frac{\alpha}{2m} [4B_{j,w(j)} - B_{j,y(j)} - B_{j,z(j)} \\ & - B_{w(j),y(w(j))} - B_{w(j),z(w(j))} + \text{c.c.}] . \end{aligned} \quad (2.24)$$

Finalmente, a dupla integração destas acelerações nos dá a evolução temporal destas deformações, e a Equação (2.5) fornece a evolução temporal das funções de onda que representam os estados eletrônicos.

2.3 Método Hartree-Fock em Segunda Quantização

Os termos do Hamiltoniano que contemplam as interações inter-eletrônicas correspondem a operadores de duas partículas e são tratados pelo método Hartree-Fock. Apresentamos, a seguir, um breve resumo do método em segunda quantização com exemplo de sistema multieletrônico, e, na seção seguinte, sua aplicação neste modelo.

2.3.1 Segunda quantização

O formalismo conhecido por Segunda Quantização define um estado de muitas partículas por um *ket* contendo os números de ocupação dos estados possíveis de uma partícula, numa ordem convencional: $|n_1 n_2 \dots n_N\rangle$. A ausência de partículas é indicada pelo *ket* vazio: $|\rangle$. Todos os estados são normalizados, inclusive o vazio, $\langle|\rangle = 1$.

No contexto de partículas fermiônicas, como os elétrons, $n_i \in \{0, 1\} \forall i$. Assim, podemos representar o estado de muitas partículas apenas pela presença dos índices correspondentes aos estados ocupados.

Os operadores de criação e aniquilação são definidos neste formalismo, de maneira geral, por

$$\begin{aligned}
 a_i^\dagger |n_1 \dots n_i \dots n_N\rangle &= a_i^\dagger (-1)^{p_i} |n_i n_1 \dots n_N\rangle \\
 &= (-1)^{p_i} |(n_i + 1) n_1 \dots n_N\rangle \\
 &= (-1)^{2p_i} |n_1 \dots (n_i + 1) \dots n_N\rangle, \\
 &= |n_1 \dots (n_i + 1) \dots n_N\rangle, \\
 a_i |n_1 \dots n_i \dots n_N\rangle &= |n_1 \dots (n_i - 1) \dots n_N\rangle, \\
 a_i |n_1 \dots (n_i = 0) \dots n_N\rangle &= 0,
 \end{aligned}$$

onde as permutações necessárias, explícitas no primeiro caso, são omitidas nos seguintes por brevidade. Estes operadores podem ser descritos mais simplificadaamente para férmions, considerando que o *ket* corresponde ao determinante de Slater, por

$$\begin{aligned}
 a_i^\dagger |k \dots l\rangle &= |ik \dots l\rangle \\
 a_i |ik \dots l\rangle &= |k \dots l\rangle.
 \end{aligned}$$

Em particular,

$$\begin{aligned} a_i^\dagger |ik\dots l\rangle &= 0 \\ a_i |k\dots l\rangle &= 0, \quad \text{se } i \notin \{k\dots l\}. \end{aligned}$$

Como o hermitiano conjugado de um *ket* é o *bra* correspondente, operadores de criação e aniquilação para um mesmo estado são hermitianos conjugados: $(a_i^\dagger)^\dagger = a_i$.

Podemos encontrar os anticomutadores de dois operadores do mesmo tipo aplicando-os em ordem invertida sobre um estado qualquer e somando as relações membro a membro, quando os termos à direita se cancelam, por serem permutação ímpar um do outro:

$$\begin{aligned} a_i^\dagger a_j^\dagger |k\dots l\rangle &= |ijk\dots l\rangle & a_i a_j |ijk\dots l\rangle &= -|k\dots l\rangle \\ a_j^\dagger a_i^\dagger |k\dots l\rangle &= |jik\dots l\rangle & a_j a_i |ijk\dots l\rangle &= |k\dots l\rangle \\ (a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger) |k\dots l\rangle &= 0 & (a_i a_j + a_j a_i) |ijk\dots l\rangle &= 0. \end{aligned}$$

Como as relações da última linha devem valer para qualquer *ket*,

$$\begin{aligned} a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger &= 0 & a_i a_j + a_j a_i &= 0 \\ \{a_i^\dagger, a_j^\dagger\} &= 0 & \{a_i, a_j\} &= 0 \\ a_i^\dagger a_j^\dagger &= -a_j^\dagger a_i^\dagger & a_i a_j &= -a_j a_i. \end{aligned}$$

Para os anticomutadores de operadores de tipos diferentes, temos que examinar alguns casos. Com operadores de criação e aniquilação para o

mesmo estado i , não ocupado e ocupado

$$\begin{aligned}
(a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |k \dots l\rangle &= a_i a_i^\dagger |k \dots l\rangle + a_i^\dagger a_i |k \dots l\rangle \\
&= |k \dots l\rangle + 0 \quad \implies \{a_i, a_i^\dagger\} = 1 \\
(a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i) |k \dots i \dots l\rangle &= a_i a_i^\dagger |k \dots i \dots l\rangle + a_i^\dagger a_i |k \dots i \dots l\rangle \\
&= 0 + a_i^\dagger a_i (-1)^p |ik \dots l\rangle = (-1)^p a_i^\dagger |k \dots l\rangle \\
&= (-1)^p |ik \dots l\rangle = (-1)^p (-1)^p |k \dots i \dots l\rangle \\
&= |k \dots i \dots l\rangle \quad \implies \{a_i, a_i^\dagger\} = 1.
\end{aligned}$$

Já com operadores para estados distintos, $i \neq j$ (e usando a mesma convenção de que se o estado i ou j está ocupado, ele aparece explicitamente no *ket*),

$$\begin{aligned}
(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |k \dots i \dots j \dots l\rangle &= (-1)^p a_i a_j^\dagger |jk \dots i \dots l\rangle + (-1)^p (-1)^p a_j^\dagger |jk \dots l\rangle = 0 \\
(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |k \dots j \dots l\rangle &= (-1)^p a_i a_j^\dagger |jk \dots l\rangle + 0 = 0 \\
(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |k \dots i \dots l\rangle &= a_i |jk \dots i \dots l\rangle + (-1)^p a_j^\dagger |k \dots l\rangle \\
&= (-1)^{p+1} |jk \dots l\rangle + (-1)^p |jk \dots l\rangle = 0 \\
(a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i) |k \dots l\rangle &= a_i |jk \dots l\rangle + 0 = 0 \\
&\implies \{a_i, a_j^\dagger\} = 0.
\end{aligned}$$

Resumindo, $\{a_i, a_j^\dagger\} = \delta_{ij}$ ou, convenientemente, $a_i a_j^\dagger = \delta_{ij} - a_j^\dagger a_i$.

Na notação da Segunda Quantização, os operadores de uma partícula e de duas partículas têm a forma geral

$$\begin{aligned}
\mathcal{O}_1 &= \sum_{ij} \langle i | h | j \rangle a_i^\dagger a_j \\
\mathcal{O}_2 &= \sum_{ijkl} \langle ij | V | kl \rangle a_j^\dagger a_i^\dagger a_k a_l,
\end{aligned}$$

de forma que $\langle \phi_1 | \mathcal{O} | \phi_2 \rangle$ tenha o mesmo valor que teria no formalismo convencional, com o determinante de Slater. Os exemplos a seguir ilustram este

fato e algumas das técnicas algébricas utilizadas.

$$\begin{aligned}
 |\phi\rangle &= |12\rangle = a_1^\dagger a_2^\dagger | \rangle \\
 \langle\phi| \mathcal{O}_1 |\phi\rangle &= \langle | a_2 a_1 \left(\sum_{ij} \langle i| h |j\rangle a_i^\dagger a_j \right) a_1^\dagger a_2^\dagger | \rangle \\
 &= \langle | a_2 a_1 \left(\langle 1| h |1\rangle a_1^\dagger a_1 + \langle 1| h |2\rangle a_1^\dagger a_2 + \right. \\
 &\quad \left. + \langle 2| h |1\rangle a_2^\dagger a_1 + \langle 2| h |2\rangle a_2^\dagger a_2 \right) a_1^\dagger a_2^\dagger | \rangle \\
 &= \langle | a_2 a_1 a_1^\dagger a_1 a_1^\dagger a_2^\dagger | \rangle \langle 1| h |1\rangle + \langle | a_2 a_1 a_1^\dagger a_2 a_1^\dagger a_2^\dagger | \rangle \langle 1| h |2\rangle + \\
 &\quad + \langle | a_2 a_1 a_2^\dagger a_1 a_1^\dagger a_2^\dagger | \rangle \langle 2| h |1\rangle + \langle | a_2 a_1 a_2^\dagger a_2 a_1^\dagger a_2^\dagger | \rangle \langle 2| h |2\rangle \\
 &= \langle 12| a_1^\dagger a_1 |12\rangle \langle 1| h |1\rangle + \langle 12| a_1^\dagger a_2 |12\rangle \langle 1| h |2\rangle + \\
 &\quad + \langle 12| a_2^\dagger a_1 |12\rangle \langle 2| h |1\rangle + \langle 12| a_2^\dagger a_2 |12\rangle \langle 2| h |2\rangle \\
 &= \langle 1| h |1\rangle + \langle 2| h |2\rangle \\
 &= \sum_i \langle i| h |i\rangle
 \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned}
 \langle\phi| \mathcal{O}_2 |\phi\rangle &= \langle\phi| \sum_{ijkl} \langle ij| V |kl\rangle a_j^\dagger a_i^\dagger a_k a_l |\phi\rangle \\
 &= \sum_{ijkl} \langle ij| V |kl\rangle \langle\phi| a_j^\dagger a_i^\dagger a_k a_l |\phi\rangle,
 \end{aligned}$$

e, considerando apenas o termo com operadores,

$$\begin{aligned}
 \langle\phi| a_j^\dagger a_i^\dagger a_k a_l |\phi\rangle &= \langle\phi| a_j^\dagger (\delta_{ik} - a_k a_i^\dagger) a_l |\phi\rangle \\
 &= \delta_{ik} \langle\phi| a_j^\dagger a_l |\phi\rangle - \langle\phi| a_j^\dagger a_k a_i^\dagger a_l |\phi\rangle \\
 &= \delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \langle\phi| a_j^\dagger a_k |\phi\rangle + \langle\phi| a_j^\dagger a_k a_l a_i^\dagger |\phi\rangle \\
 &= \delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk}.
 \end{aligned}$$

Então,

$$\begin{aligned}
 \langle\phi| \mathcal{O}_2 |\phi\rangle &= \sum_{ijkl} \langle ij| V |kl\rangle (\delta_{ik} \delta_{jl} - \delta_{il} \delta_{jk}) \\
 &= \sum_{ij} [\langle ij| V |ij\rangle - \langle ij| V |ji\rangle].
 \end{aligned}$$

2.3.2 Princípio variacional em segunda quantização

Para encontrar as equações de Hartree-Fock em segunda quantização, devemos fazer $\langle \delta\psi_n | H | \psi \rangle = 0$. Então precisamos da forma explícita de $\langle \delta\psi_n |$, que construiremos como segue:

$$\begin{aligned}
 |\psi\rangle &= |\psi_1\psi_2\dots\psi_N\rangle \\
 |\psi + \delta\psi_n\rangle &= |\psi_1\psi_2\dots(\psi_n + \eta\psi_m)\dots\psi_N\rangle, \quad m > N \\
 &= |\psi_1\psi_2\dots\psi_n\dots\psi_N\rangle + \eta|\psi_1\psi_2\dots\psi_m\dots\psi_N\rangle \\
 &= |\psi\rangle + \eta a_m^\dagger a_n |\psi\rangle \\
 &= |\psi\rangle + |\delta\psi_n\rangle,
 \end{aligned}$$

ou seja,

$$\begin{aligned}
 |\delta\psi_n\rangle &= \eta a_m^\dagger a_n |\psi\rangle \\
 \langle \delta\psi_n | &= \eta \langle \psi | a_n^\dagger a_m.
 \end{aligned}$$

Com isso, partimos do Hamiltoniano genérico

$$H = \sum_{ij} \langle i | h | j \rangle a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | V | kl \rangle a_j^\dagger a_i^\dagger a_k a_l$$

com energia dada por

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \sum_i \langle i | h | i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{ij} [\langle ij | V | ij \rangle - \langle ij | V | ji \rangle],$$

aplicamos o princípio variacional variando cada ψ_n , $\forall n \leq N$, com $m > N$:

$$\langle \delta\psi_n | H | \psi \rangle = \eta \langle \psi | a_n^\dagger a_m H | \psi \rangle = 0,$$

ou seja,

$$\begin{aligned}
 &\sum_{ij} \langle i | h | j \rangle \langle \psi | a_n^\dagger a_m a_i^\dagger a_j | \psi \rangle + \\
 &+ \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | V | kl \rangle \langle \psi | a_n^\dagger a_m a_j^\dagger a_i^\dagger a_k a_l | \psi \rangle = 0.
 \end{aligned}$$

A integral de ψ no primeiro termo resolve-se por inspeção: considerando a ortogonalidade dos estados componentes da função de onda total, a integral não se anula se e somente se: (1) a partícula que for criada no estado i (inicialmente desocupado, portanto) for aniquilada em seguida — então $i = m$; e (2) a partícula que for aniquilada no estado j for recriada em seguida — então $j = n$, ou seja,

$$\langle \psi | a_n^\dagger a_m a_i^\dagger a_j | \psi \rangle = \delta_{im} \delta_{jn}.$$

A integral de ψ no segundo termo exige a aplicação das técnicas apresentadas na seção anterior. Considerando apenas o operador composto dentro desta integral,

$$\begin{aligned} a_n^\dagger a_m a_j^\dagger a_i^\dagger a_k a_l &= a_n^\dagger a_i^\dagger a_k a_l \delta_{jm} - a_n^\dagger a_j^\dagger a_m a_i^\dagger a_k a_l \\ &= -a_i^\dagger a_n^\dagger a_k a_l \delta_{jm} - a_n^\dagger a_j^\dagger a_k a_l \delta_{im} + a_n^\dagger a_j^\dagger a_i^\dagger a_m a_k a_l \\ &= -a_i^\dagger a_l \delta_{jm} \delta_{kn} + a_i^\dagger a_k a_n^\dagger a_l \delta_{jm} + a_j^\dagger a_n^\dagger a_k a_l \delta_{im} \\ &= -\delta_{jm} \delta_{kn} \delta_{il} + a_i^\dagger a_k \delta_{jm} \delta_{ln} - a_i^\dagger a_k a_l a_n^\dagger \delta_{jm} + \\ &\quad + a_j^\dagger a_l \delta_{im} \delta_{kn} - a_j^\dagger a_k a_n^\dagger a_l \delta_{im} \\ &= -\delta_{jm} \delta_{kn} \delta_{il} + \delta_{jm} \delta_{ln} \delta_{ik} + \delta_{im} \delta_{kn} \delta_{jl} + \\ &\quad - a_j^\dagger a_k \delta_{im} \delta_{ln} + a_j^\dagger a_k a_l a_n^\dagger \delta_{im} \\ &= -\delta_{jm} \delta_{kn} \delta_{il} + \delta_{jm} \delta_{ln} \delta_{ik} + \delta_{im} \delta_{kn} \delta_{jl} - \delta_{im} \delta_{ln} \delta_{jk}, \end{aligned}$$

e, então,

$$\langle \psi | a_n^\dagger a_m a_j^\dagger a_i^\dagger a_k a_l | \psi \rangle = -\delta_{jm} \delta_{kn} \delta_{il} + \delta_{jm} \delta_{ln} \delta_{ik} + \delta_{im} \delta_{kn} \delta_{jl} - \delta_{im} \delta_{ln} \delta_{jk}.$$

Substituindo os dois termos na condição de mínimo,

$$\begin{aligned} \sum_{ij} \langle i | h | j \rangle \delta_{im} \delta_{jn} + \frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | V | kl \rangle \{ \delta_{jm} \delta_{ik} \delta_{ln} - \delta_{jm} \delta_{kn} \delta_{il} + \\ \delta_{im} \delta_{kn} \delta_{lj} - \delta_{im} \delta_{ln} \delta_{jk} \} = 0, \end{aligned}$$

e calculando as somatórias, chegamos ao sistema de N equações

$$\langle m | h | n \rangle + \sum_i [\langle im | V | in \rangle - \langle im | V | ni \rangle] = 0.$$

2.3.3 Sistema multieletrônico em segunda quantização

Escolhemos a aproximação autoconsistente para o Hamiltoniano dado por

$$H_{SC} = \sum_{mn} \left\{ \langle m | h | n \rangle + \sum_i [\langle im | V | in \rangle - \langle im | V | ni \rangle] \right\} a_m^\dagger a_n,$$

e o submetemos à equação de Schrödinger independente do tempo – uma equação de autovalores. A diagonalização deste Hamiltoniano corresponde a fazer com que o termo entre chaves seja igual a $\varepsilon_n \delta_{mn}$, de modo que

$$H_{SC} |\psi\rangle = \sum_{mn} \{\varepsilon_n \delta_{mn}\} a_m^\dagger a_n |\psi\rangle = \sum_n \varepsilon_n a_n^\dagger a_n |\psi\rangle = \sum_n \varepsilon_n |\psi\rangle.$$

Assim,

$$\begin{aligned} \langle m | h | n \rangle + \sum_i [\langle im | V | in \rangle - \langle im | V | ni \rangle] &= \varepsilon_n \delta_{mn} \\ \langle m | h | n \rangle + \sum_i [\langle m | \langle i | V | i \rangle | n \rangle - \langle m | \langle i | V | n \rangle | i \rangle] &= \varepsilon_n \langle m | n \rangle \\ \langle m | \left\{ h | n \rangle + \sum_i [\langle i | V | i \rangle | n \rangle - \langle i | V | n \rangle | i \rangle] - \varepsilon_n | n \rangle \right\} &= 0 \\ h | n \rangle + \sum_i \langle i | V | i \rangle | n \rangle - \sum_i \langle i | V | n \rangle | i \rangle &= \varepsilon_n | n \rangle \end{aligned}$$

que podemos escrever como

$$(h + J - K) | n \rangle = \varepsilon_n | n \rangle$$

definindo $K | n \rangle \equiv \sum_i \langle i | V | n \rangle | i \rangle$. Os valores de h e J podem ser calculados e podemos dar um valor aproximado para K . Resolvemos os autovalores, recomputamos $K | n \rangle$ conforme a definição e iteramos até a convergência na precisão desejada, quanto temos a solução autoconsistente.

2.4 O modelo SSH em segunda quantização

Para resolver o modelo SSH expandido, usado neste trabalho, na notação de segunda quantização, vamos aplicar o método anterior, separadamente, às três partes do Hamiltoniano que contém termos quânticos: tight-binding com primeiros vizinhos, elétron–elétron intrasítio e elétron–elétron com primeiros vizinhos. No que se refere a estas partes, a diferença entre os modelos SSH e Hubbard, unidimensionais, e o modelo usado neste trabalho, bidimensional sobre a rede hexagonal, é apenas a identificação dos índices referentes aos primeiros vizinhos.

2.4.1 Tight-binding

O termo de tight-binding com primeiros vizinhos pode ser obtido a partir do termo genérico para operador de uma partícula em segunda quantização:

$$H^{tb} = - \sum_{ijs} \langle i_s | h | j_s \rangle c_{is}^\dagger c_{js},$$

em que i e j percorrem todos os sítios e s percorre os possíveis estados de spin. Restringindo j , na somatória, aos primeiros vizinhos, o que representaremos por $j = \nu(i)$, obtemos:

$$H^{tb} = - \sum_{i\nu s} \langle i_s | h | j_s \rangle c_{is}^\dagger c_{\nu(i)s}.$$

Em seguida, fazemos uma mudança de base, representando os operadores de criação e aniquilação no espaço dos orbitais atômicos, ligados aos sítios, como combinação linear de operadores correspondentes no espaço dos orbitais moleculares:

$$\begin{aligned} c_{is} &= \sum_k b_{iks}^* a_{ks}, \\ c_{is}^\dagger &= \sum_k b_{iks} a_{ks}^\dagger, \end{aligned} \quad (2.25)$$

levando a

$$\begin{aligned} H^{tb} &= - \sum_{i\nu s} \langle i_s | h | j_s \rangle \sum_{kk'} b_{iks} b_{\nu(i)k's}^* a_{ks}^\dagger a_{k's} \\ &= - \sum_{kk'} \left[\sum_{i\nu s} \langle i_s | h | j_s \rangle b_{\nu(i)k's}^* b_{iks} \right] a_{ks}^\dagger a_{k's}, \end{aligned}$$

e, submetendo este H^{tb} à equação de autovalores $H^{tb}\psi = E\psi$, identificamos o termo entre colchetes com $\varepsilon_{k'}\delta_{kk'}$:

$$\begin{aligned} \sum_{i\nu s} \langle i_s | h | j_s \rangle b_{\nu(i)k's}^* b_{iks} &= \varepsilon_{k'} \sum_{is} b_{ik's}^* b_{iks}, \\ \sum_i \sum_{\nu s} \langle i_s | h | j_s \rangle b_{\nu(i)k's}^* b_{iks} &= \sum_{is} \varepsilon_{k'} b_{ik's}^* b_{iks}. \end{aligned}$$

Como $\{b_{iks}\}$ é uma base ortonormal e completa, tomamos a igualdade termo a termo na somatória em i e, separando os valores s de spin, temos

$$\sum_{\nu} \langle i_s | h | j_s \rangle b_{\nu(i)k's}^* = \varepsilon_{k'} b_{ik's}^*$$

que, trocando os índices $k' \mapsto k$ e representando o valor esperado da integral de *hopping* por $t_{i\nu(i)}$, chegamos finalmente a

$$\sum_{\nu} t_{i\nu(i)} b_{\nu(i)ks} = \varepsilon_k b_{iks}.$$

Para efeito de visualização matricial, podemos tomar o caso unidimensional, em que $\nu(i) = i \pm 1$, considerando a condição de contorno periódica: $i = N + 1 \mapsto i = 1$.

$$\begin{aligned} t_{i,i+1,s} b_{i+1,k,s} + t_{i,i-1,s} b_{i-1,k,s} &= \varepsilon_k b_{i,k,s}, \\ \begin{bmatrix} 0 & t_{12} & 0 & \dots & \dots & t_{1N} \\ t_{21} & 0 & t_{23} & \dots & \dots & 0 \\ 0 & t_{32} & 0 & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \dots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & 0 & t_{N-1,N} \\ t_{N1} & 0 & \dots & \dots & t_{N,N-1} & 0 \end{bmatrix}_s \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_i \\ \vdots \\ b_N \end{bmatrix}_{ks} &= \varepsilon_k \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_i \\ \vdots \\ b_N \end{bmatrix}_{ks}. \end{aligned}$$

O caso bidimensional é análogo, porém com mais termos, devido à maior variedade de relações de vizinhança.

2.4.2 Interação elétron–elétron intrasítio

Como cada orbital π do polímero pode ser ocupado por dois elétrons de spins opostos, a interação entre eles é relevante na modelagem do sistema eletrônico que estamos considerando. Para incluí-la no Hamiltoniano do sistema, partimos de um termo geral de duas partículas,

$$\frac{1}{2} \sum_{ijkl} \langle ij | V | kl \rangle c_j^\dagger c_i^\dagger c_k c_l$$

e impomos a condição de que a integral de V entre dois elétrons de spins opostos no mesmo sítio seja

$$\langle i_\uparrow i_\downarrow | V | i_\uparrow i_\downarrow \rangle = U,$$

com U constante, e igual zero para qualquer outra configuração de dois elétrons.

Então temos no Hamiltoniano um termo

$$H^{is} = U \sum_i c_{i\downarrow}^\dagger c_{i\uparrow}^\dagger c_{i\uparrow} c_{i\downarrow},$$

sobre o qual fazemos a mesma mudança de base expressa nas Equações 2.25 para chegar a

$$H^{is} = \sum_i U \sum_{klmn} b_{ik\downarrow} b_{il\uparrow} b_{im\uparrow}^* b_{in\downarrow}^* a_{k\downarrow}^\dagger a_{l\uparrow}^\dagger a_{m\uparrow} a_{n\downarrow}.$$

Neste caso, de interação entre duas partículas, aplicamos a aproximação Hartree-Fock, descrita na Seção 2.3.2. Pelo princípio variacional, teremos a aproximação das autoenergias e autofunções com

$$\langle \delta\psi | H^{is} | \psi \rangle = 0.$$

Logo

$$\langle \psi | a_{as}^\dagger a_{br} H^{is} | \psi \rangle = 0, \quad a \leq N, b > N \quad ,$$

e, substituindo H^{is} ,

$$\sum_i U \sum_{klm} b_{ik\downarrow} b_{il\uparrow} b_{im\uparrow}^* b_{in\downarrow}^* \langle \psi | a_{as}^\dagger a_{br} a_{k\downarrow}^\dagger a_{l\uparrow}^\dagger a_{m\uparrow} a_{n\downarrow} | \psi \rangle = 0.$$

O termo dos operadores é rearranjado usando as relações de anticomutação. Na sequência de passos a seguir, os zeros são explicitados para destacar os termos do passo anterior que se anulam:

$$\begin{aligned} \langle \psi | a_{as}^\dagger a_{br} a_{k\downarrow}^\dagger a_{l\uparrow}^\dagger a_{m\uparrow} a_{n\downarrow} | \psi \rangle &= \langle \psi | a_{as}^\dagger a_{l\uparrow}^\dagger a_{m\uparrow} a_{n\downarrow} \delta_{br,k\downarrow} - a_{as}^\dagger a_{k\downarrow}^\dagger a_{br} a_{l\uparrow}^\dagger a_{m\uparrow} a_{n\downarrow} | \psi \rangle \quad , \\ &= \langle \psi | - a_{l\uparrow}^\dagger a_{as}^\dagger a_{m\uparrow} a_{n\downarrow} \delta_{br,k\downarrow} \\ &\quad - a_{as}^\dagger a_{k\downarrow}^\dagger a_{m\uparrow} a_{n\downarrow} \delta_{br,l\uparrow} + a_{as}^\dagger a_{k\downarrow}^\dagger a_{l\uparrow}^\dagger a_{br} a_{m\uparrow} a_{n\downarrow} | \psi \rangle \quad , \\ &= \langle \psi | - a_{l\uparrow}^\dagger a_{n\downarrow} \delta_{br,k\downarrow} \delta_{as,m\uparrow} + a_{l\uparrow}^\dagger a_{m\uparrow} a_{as}^\dagger a_{n\downarrow} \delta_{br,k\downarrow} \\ &\quad + a_{k\downarrow}^\dagger a_{as}^\dagger a_{m\uparrow} a_{n\downarrow} \delta_{br,l\uparrow} + 0 | \psi \rangle \quad , \\ &= \langle \psi | 0 + a_{l\uparrow}^\dagger a_{m\uparrow} \delta_{br,k\downarrow} \delta_{as,n\downarrow} - a_{l\uparrow}^\dagger a_{m\uparrow} a_{n\downarrow} a_{as}^\dagger \delta_{br,k\downarrow} \\ &\quad + a_{k\downarrow}^\dagger a_{n\downarrow} \delta_{br,l\uparrow} \delta_{as,m\uparrow} - a_{k\downarrow}^\dagger a_{m\uparrow} a_{as}^\dagger a_{n\downarrow} \delta_{br,l\uparrow} | \psi \rangle \quad , \\ &= \delta_{br,k\downarrow} \delta_{as,n\downarrow} \delta_{l\uparrow,m\uparrow} - 0 + \delta_{br,l\uparrow} \delta_{as,m\uparrow} \delta_{k\downarrow,n\downarrow} \\ &\quad \langle \psi | - a_{k\downarrow}^\dagger a_{m\uparrow} \delta_{br,l\uparrow} \delta_{as,n\downarrow} + a_{k\downarrow}^\dagger a_{m\uparrow} a_{n\downarrow} a_{as}^\dagger \delta_{br,l\uparrow} | \psi \rangle \quad , \\ &= \delta_{br,k\downarrow} \delta_{as,n\downarrow} \delta_{l\uparrow,m\uparrow} + \delta_{br,l\uparrow} \delta_{as,m\uparrow} \delta_{k\downarrow,n\downarrow} + 0 + 0 \quad . \end{aligned}$$

Com isso, as equações de Hartree-Fock ficam

$$\sum_i U \sum_{klm} b_{ik\downarrow} b_{il\uparrow} b_{im\uparrow}^* b_{in\downarrow}^* (\delta_{br,k\downarrow} \delta_{as,n\downarrow} \delta_{l\uparrow,m\uparrow} + \delta_{br,l\uparrow} \delta_{as,m\uparrow} \delta_{k\downarrow,n\downarrow}) = 0,$$

logo,

$$\sum_{in} (b_{ib\downarrow} b_{in\uparrow} b_{in\uparrow}^* b_{ia\downarrow}^* + b_{in\downarrow} b_{ib\uparrow} b_{ia\uparrow}^* b_{in\downarrow}^*) = 0.$$

Os dois termos na somatória são simétricos em relação aos spins, e podemos simplificar para

$$\sum_{ins} b_{ins} b_{ins}^* b_{ia\bar{s}} b_{ib\bar{s}} = 0, \quad (2.26)$$

onde \bar{s} é o spin complementar de s . Esta é a condição que minimiza o valor aproximado para a energia do sistema.

Procuramos a diagonalização na forma

$$H^{is} = U \sum_{ab} \left(\sum_{ins} b_{ins} b_{ins}^* b_{ia\bar{s}} b_{ib\bar{s}} \right) a_a^\dagger a_b,$$

o que pode ser obtido igualando o termo entre parênteses a $\varepsilon_a \delta_{ab}$. Como $a \leq N$ e $b > N$ são necessariamente diferentes, $\delta_{ab} = 0$, e a expressão satisfaz também às equações de Hartree-Fock, Equação (2.26). Chegamos à equação de autovalores para as componentes b_{iks} da função de onda dos elétrons π juntando estas duas condições:

$$\begin{aligned} \sum_{is} U \left[\sum_n (b_{ins} b_{ins}^* b_{ia\bar{s}}) b_{ib\bar{s}} \right] &= \varepsilon_a \delta_{ab}, \\ &= \varepsilon_a \sum_{i\bar{s}} b_{ia\bar{s}}^* b_{ib\bar{s}}, \\ &= \sum_{i\bar{s}} [(\varepsilon_a b_{ia\bar{s}}^*) b_{ib\bar{s}}]. \end{aligned}$$

Igualando termo a termo as somatórias sobre sítios e estados de spin, renomeando os índices $n \mapsto k'$, $a \mapsto k$ e $s \leftrightarrow \bar{s}$, e tomando o complexo conjugado da expressão toda,

$$U \left(\sum_{k'} b_{ik'\bar{s}}^* b_{ik'\bar{s}} \right) b_{iks} = \varepsilon_k b_{iks}.$$

Observe que o termo entre parênteses é $\psi_{i\bar{s}}^* \psi_{i\bar{s}}$, ou seja, a contribuição somada de todos os outros elétrons *de spin oposto* para a densidade de carga no sítio i . Assim, definimos formalmente

$$\rho_{is} = \sum_k' b_{iks}^* b_{iks}, \quad (2.27)$$

que já foi apresentada anteriormente. O apóstrofo na soma, como na Equação 2.3, indica que ela considera apenas os estados ocupados por elétrons, uma vez que é resultante da integral sobre a função de onda total do sistema π -eletrônico e apenas os estados efetivamente ocupados contribuem para seu valor.

Na representação matricial, esta densidade de carga aparece na diagonal da matriz H . Juntando as partes *tight-binding* e elétron–elétron intrasítio, no caso unidimensional,

$$t_{i,i+1,s}b_{i+1,ks} + t_{i,i-1,s}b_{i-1,ks} + U\rho_{i\bar{s}}b_{iks} = \epsilon_k b_{iks},$$

onde $\epsilon_k = \varepsilon_k^{tb} + \varepsilon_k^{is}$, ou, na forma matricial,

$$\begin{bmatrix} U\rho_{1\bar{s}} & t_{12} & 0 & \dots & \dots & t_{1N} \\ t_{21} & U\rho_{2\bar{s}} & t_{32} & \dots & \dots & 0 \\ 0 & t_{32} & U\rho_{3\bar{s}} & \dots & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \dots & \vdots \\ 0 & \dots & \dots & \dots & U\rho_{N-1,\bar{s}} & t_{N-1,N} \\ t_{N1} & 0 & \dots & \dots & t_{N,N-1} & U\rho_{N\bar{s}} \end{bmatrix}_s \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_i \\ \vdots \\ b_N \end{bmatrix}_{ks} = \epsilon_k \begin{bmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_i \\ \vdots \\ b_N \end{bmatrix}_{ks}.$$

2.4.3 Interação elétron–elétron entre primeiros vizinhos

Para considerar a interação entre os elétrons de sítios vizinhos, o procedimento é análogo. Sobre o termo geral de duas partículas, impomos a condição de que a integral de V entre dois elétrons seja

$$\langle ij | V | kl \rangle = V\delta_{j\nu(i)}\delta_{ik}\delta_{jl},$$

e o termo correspondente, no Hamiltoniano,

$$H^{viz} = \frac{1}{2}V \sum_{i\nu ss'} c_{\nu(i)s}^\dagger c_{is'}^\dagger c_{is'} c_{\nu(i)s} \quad .$$

A mudança de base, (Equações 2.25), resulta em

$$H^{viz} = \frac{V}{2} \sum_{\substack{i\nu ss' \\ klmn}} (b_{\nu(i)ks} b_{ils'} b_{ims'}^* b_{\nu(i)ns}^*) a_{ks}^\dagger a_{ls'}^\dagger a_{ms'} a_{ns}.$$

E a condição de mínimo do princípio variacional é

$$\langle \delta\psi | H^{viz} | \psi \rangle = 0,$$

ou seja,

$$\langle \psi | a_{as}^\dagger a_{br} H^{viz} | \psi \rangle = 0, \quad a \leq N, b > N \quad .$$

Portanto,

$$\frac{V}{2} \sum_{\substack{i\nu ss' \\ klmn}} (b_{\nu(i)ks} b_{ils'} b_{ims'}^* b_{\nu(i)ns}^*) \langle \psi | a_{ap}^\dagger a_{bq}^\dagger a_{ks}^\dagger a_{ls'}^\dagger a_{ms'} a_{ns} | \psi \rangle = 0.$$

Os operadores são rearranjados, novamente, com uso das relações de anticomutação:

$$\begin{aligned} \langle \psi | a_{ap}^\dagger a_{bq}^\dagger a_{ks}^\dagger a_{ls'}^\dagger a_{ms'} a_{ns} | \psi \rangle &= \langle \psi | a_{ap}^\dagger a_{ls'}^\dagger a_{ms'} a_{ns} \delta_{bq,ks} - a_{ap}^\dagger a_{ks}^\dagger a_{bq}^\dagger a_{ls'}^\dagger a_{ms'} a_{ns} | \psi \rangle, \\ &= \langle \psi | - a_{ls'}^\dagger a_{ap}^\dagger a_{ms'} a_{ns} \delta_{bq,ks} \\ &\quad - a_{ap}^\dagger a_{ks}^\dagger a_{ms'} a_{ns} \delta_{bq,ls'} + a_{ap}^\dagger a_{ks}^\dagger a_{ls'}^\dagger a_{bq} a_{ms'} a_{ns} | \psi \rangle, \\ &= \langle \psi | - a_{ls'}^\dagger a_{ns} \delta_{bq,ks} \delta_{ap,ms'} + a_{ls'}^\dagger a_{ms'} a_{ap}^\dagger a_{ns} \delta_{bq,ks} \\ &\quad + a_{ks}^\dagger a_{ap}^\dagger a_{ms'} a_{ns} \delta_{bq,ls'} + 0 | \psi \rangle, \\ &= -\delta_{bq,ks} \delta_{ap,ms'} \delta_{ls',ns} + \\ &\quad \langle \psi | a_{ls'}^\dagger a_{ms'} \delta_{bq,ks} \delta_{ap,ns} - a_{ls'}^\dagger a_{ms'} a_{ns} a_{ap}^\dagger \delta_{bq,ks} \\ &\quad + a_{ks}^\dagger a_{ns} \delta_{bq,ls'} \delta_{ap,ms'} - a_{ks}^\dagger a_{ms'} a_{ap}^\dagger a_{ns} \delta_{bq,ls'} | \psi \rangle, \\ &= -\delta_{bq,ks} \delta_{ap,ms'} \delta_{ls',ns} + \delta_{bq,ks} \delta_{ap,ns} \delta_{ls',ms'} + 0 \\ &\quad + \delta_{bq,ls'} \delta_{ap,ms'} \delta_{ks,ns} + \\ &\quad \langle \psi | - a_{ks}^\dagger a_{ms'} \delta_{bq,ls'} \delta_{ap,ns} + a_{ks}^\dagger a_{ms'} a_{ns} a_{ap}^\dagger \delta_{bq,ls'} | \psi \rangle, \\ &= -\delta_{bq,ks} \delta_{ap,ms'} \delta_{ls',ns} + \delta_{bq,ks} \delta_{ap,ns} \delta_{ls',ms'} \\ &\quad + \delta_{bq,ls'} \delta_{ap,ms'} \delta_{ks,ns} - \delta_{bq,ls'} \delta_{ap,ns} \delta_{ks,ms'} + 0. \end{aligned}$$

Note que nos dois termos negativos, o último fator δ implica $s = s'$. Nos termos positivos, o estado de spin do último fator permanece independente dos dois primeiros. Reordenando convenientemente os termos, as equações de Hartree-Fock resultam em

$$\sum_{i\nu n} \left\{ -b_{\nu(i)bq} b_{inp} b_{iap}^* b_{\nu(i)np}^* - b_{\nu(i)np} b_{ibq} b_{inp}^* b_{\nu(i)ap}^* + \right. \\ \left. + \sum_{s'} [b_{\nu(i)bq} b_{ins'} b_{ins'}^* b_{\nu(i)ap}^* + b_{\nu(i)ns'} b_{ibq} b_{iap}^* b_{\nu(i)ns'}^*] \right\} = 0.$$

Como as relações de vizinhança são recíprocas, podemos inverter os índices $i \leftrightarrow \nu(i)$ no primeiro e no terceiro termos, de modo a evidenciarmos os componentes de uma mesma função de onda:

$$\sum_i \sum_\nu \left\{ -\sum_n (b_{inp}^* b_{\nu(i)np}) b_{\nu(i)ap}^* - \sum_n (b_{inp}^* b_{\nu(i)np}) b_{\nu(i)ap}^* + \right. \\ \left. + \sum_{s'} \left[\sum_n (b_{\nu(i)ns'}^* b_{\nu(i)ns'}) b_{iap}^* + \sum_n (b_{\nu(i)ns'}^* b_{\nu(i)ns'}) b_{iap}^* \right] \right\} b_{ibq} = 0.$$

Agora podemos impor a diagonalização de H^{viz} da mesma maneira que fizemos para H^{is} :

$$\sum_i \frac{V}{2} \sum_\nu \left\{ -2 \sum_n (b_{inp}^* b_{\nu(i)np}) b_{\nu(i)ap}^* + \sum_{s'} \left[2 \sum_n (b_{\nu(i)ns'}^* b_{\nu(i)ns'}) b_{iap}^* \right] \right\} b_{ibq} \\ = \varepsilon_a^{viz} \delta_{ap,bq} = \sum_i (\varepsilon_a^{viz} b_{iap}^*) b_{ibq}.$$

Igualando os termos das somatórias em i , eliminando os fatores comuns, renomeando os índices $a \mapsto k$ e $p \mapsto s$ e tomando o complexo conjugado da expressão toda,

$$V \sum_\nu \left\{ -\sum_n (b_{\nu(i)ns}^* b_{ins}) b_{\nu(i)ks} + \sum_{s'} \sum_n (b_{\nu(i)ns'}^* b_{\nu(i)ns'}) b_{iks} \right\} = \varepsilon_k^{viz} b_{iks},$$

ou

$$V \sum_\nu \left\{ -\tau_{i\nu s} b_{\nu(i)ks} + \sum_{s'} \rho_{\nu(i)s'} b_{iks} \right\} = \varepsilon_k^{viz} b_{iks},$$

definindo

$$\tau_{ivs} = \sum_k' b_{\nu(i)ks}^* b_{iks} \quad , \quad (2.28)$$

em que, mais uma vez, o apóstrofo indica a soma apenas sobre os estados ocupados.

Expandindo no caso da rede hexagonal, a expressão fica

$$V(-\tau_{iys} b_{y(i)ks} - \tau_{izs} b_{z(i)ks} - \tau_{iws} b_{w(i)ks} + \sum_{s'} [\rho_{y(i)s'} + \rho_{z(i)s'} + \rho_{w(i)s'}] b_{iks}) = \epsilon_k^{viz} b_{iks}$$

A representação matricial completa, incluindo todos os termos, no caso unidimensional, com $\nu(i) = i \pm 1$ e $N + 1 \mapsto 1$, é

$$H\psi_{ks} = \epsilon_k \psi_{ks},$$

independente do tempo, e

$$H\psi_{ks} = i\hbar \frac{\partial \psi_{ks}}{\partial t},$$

com $\epsilon_k = \epsilon_k^{tb} + \epsilon_k^{is} + \epsilon_k^{viz}$, $\psi_{ks}(i) = b_{iks}$ e, para o caso unidimensional, o Hamiltoniano é representado pela matriz

$$\begin{bmatrix} U\rho_{1\bar{s}} + V \sum_{s'} (\rho_{N,s'} + \rho_{2,s'}) & t_{12} - V\tau_{12s} & \dots & t_{1N} - V\tau_{1Ns} \\ t_{21} - V\tau_{21s} & U\rho_{2\bar{s}} + V \sum_{s'} (\rho_{1,s'} + \rho_{3,s'}) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ t_{N1} - V\tau_{Ns} & 0 & \dots & U\rho_{N\bar{s}} + V \sum_{s'} (\rho_{N-1,s'} + \rho_{1,s'}) \end{bmatrix} .$$

2.4.4 Equações para evolução temporal do sistema

Juntando as partes examinadas nas seções anteriores e subtraindo o valor constante $1/2$ dos termos representativos das densidades de carga, para dar simetria à equação, em relação a sistemas com elétrons em excesso e em falta

(simetria elétron-buraco), chegamos à forma final da aproximação Hartree-Fock para a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} b_{iks} = \sum_{\nu} [t_{i,\nu(i)} - V\tau_{i\nu s}] b_{\nu(i)ks} + \left[U \left(\rho_{i\bar{s}} - \frac{1}{2} \right) + V \sum_{\nu s'} \left(\rho_{\nu(i)s'} - \frac{1}{2} \right) \right] b_{iks} \quad (2.29)$$

Ela é usada para calcular os valores dos b_{iks} , que são as funções de onda $\psi_{ks}(i)$, após um passo de tempo dt . Com eles, são recalculados os valores de

$$\rho_{is} = \sum_k' b_{iks}^* b_{iks}, \quad (2.27 \text{ rep.})$$

$$\tau_{i\nu s} = \sum_k' (b_{\nu(i)ks}^* b_{iks}), \quad (2.28 \text{ rep.})$$

e

$$B_{j,\nu(j)} = \sum_k' b_{\nu(j)k} b_{jk}^*. \quad (2.7 \text{ rep.})$$

Estes últimos, por sua vez são usados para calcular os valores atualizados das deformações das ligações:

$$\begin{aligned} \ddot{y}_j(t) = & -\frac{K}{2m} [4y_j - z_j - w_j - z_{y(j)} - w_{y(j)}] + \\ & -\frac{\alpha}{2m} [4B_{j,y(j)} - B_{j,z(j)} - B_{j,w(j)} + \\ & -B_{y(j),z(y(j))} - B_{y(j),w(y(j))} + \text{c.c.}] , \end{aligned} \quad (2.22 \text{ rep.})$$

com

$$\begin{aligned} \dot{y}_j(t + dt) &= \dot{y}_j(t) + \ddot{y}_j(t) dt , \\ y_j(t + dt) &= y_j(t) + \dot{y}_j(t) dt ; \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ddot{z}_j(t) = & -\frac{K}{2m} [4z_j - y_j - w_j - y_{z(j)} - w_{z(j)}] + \\ & -\frac{\alpha}{2m} [4B_{j,z(j)} - B_{j,y(j)} - B_{j,w(j)} + \\ & -B_{z(j),y(z(j))} - B_{z(j),w(z(j))} + \text{c.c.}] , \end{aligned} \quad (2.23 \text{ rep.})$$

com

$$\begin{aligned} \dot{z}_j(t + dt) &= \dot{z}_j(t) + \ddot{z}_j(t) dt , \\ z_j(t + dt) &= z_j(t) + \dot{z}_j(t) dt ; \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} \ddot{w}_j(t) = & -\frac{K}{2m} [4w_j - y_j - z_j - y_{w(j)} - z_{w(j)}] + \\ & -\frac{\alpha}{2m} [4B_{j,w(j)} - B_{j,y(j)} - B_{j,z(j)} + \\ & -B_{w(j),y(w(j))} - B_{w(j),z(w(j))} + \text{c.c.}] , \end{aligned} \quad (2.24 \text{ rep.})$$

com

$$\begin{aligned} \dot{w}_j(t + dt) &= \dot{w}_j(t) + \ddot{w}_j(t) dt , \\ w_j(t + dt) &= w_j(t) + \dot{w}_j(t) dt . \end{aligned}$$

Com estes valores atualizados, a matriz do Hamiltoniano é novamente montada e um novo passo de tempo é dado. Os valores iniciais, para $t = 0$, são os valores resultantes do processo inicial de convergência, realizado para construção do estado auto-consistente a partir de valores aleatórios ou convenientemente escolhidos.

Capítulo 3

Métodos

Este capítulo apresenta a sistemática das investigações realizadas e o tratamento dos dados obtidos para a obtenção dos resultados que serão apresentados no capítulo seguinte.

3.1 Organização do sistema computacional

O sistema computacional utilizado tem o programa `hipergr` como peça central, e tem sido utilizado em diversas pesquisas realizadas no âmbito do transporte de cargas em nanofitas de grafeno [14–16, 21–23]. Este programa implementa os cálculos descritos no Capítulo 2, recebendo como dados de entrada, através de arquivos diversos, os parâmetros geométricos do sistema, os parâmetros de controle das iterações, os valores das constantes do modelo descrito na seção anterior e os valores iniciais das deformações das ligações. Estes últimos serão utilizados na fase de busca do estado auto-consistente, que é solução da equação de Schrödinger independente do tempo e será tomado como estado inicial na fase de evolução temporal do sistema.

Ao ser executado, o programa gera como saída, os seguintes dados:

- as deformações dos comprimentos de ligação;
- as autoenergias do sistema eletrônico;
- as energias totais do sistema eletrônico e da rede;
- as densidades de carga e de spin por sítio.

Estes dados são gerados regularmente em intervalos de tempo correspondentes a um número parametrizado de passos de tempo. Cada instante corresponde a um bloco de dados em cada arquivo de saída.

Em particular, cabe destacar que o campo elétrico é aplicado ao sistema gradativamente, com valor iniciando em zero e chegando ao valor parametrizado de maneira suave (diferenciável) num intervalo que foi parametrizado em 0,5% do tempo total da simulação. Também o desligamento do campo, nos casos em que foi determinado antes do fim da simulação, é feito da mesma maneira. Este detalhe da implementação deve-se à observação de que o acionamento ou retirada abruptos do campo elétrico introduz erros numéricos significativos.

3.2 Tratamento dos dados

Todos os gráficos apresentados neste trabalho foram gerados utilizando-se a ferramenta `gnuplot`, diretamente dos arquivos de saída do sistema ou de arquivos gerados após tratamento daqueles.

Após a execução da simulação para cada caso particular de configurações de entrada, os dados de saída foram processados para determinação da posição das quasi-partículas ao longo da cadeia, em cada instante do tempo a que correspondem os blocos de dados. Uma vez que as quasi-partículas são, de

fato, estados coletivos não localizados, as posições e correspondentes velocidades e acelerações das quasi-partículas são apenas uma ferramenta para análise cinemática e dinâmica dos sistemas.

Dois métodos foram utilizados, em fases diferentes do desenvolvimento dos trabalhos, para determinação da posição de cada quasi-partícula ao longo da molécula. Inicialmente, ao tempo da publicação do primeiro artigo decorrente deles [24], quando estavam sendo investigados apenas sistemas com uma única quasi-partícula, a posição desta foi determinada pela média cíclica das posições ponderada pela distribuição de cargas, tirando proveito da condição de contorno periódica utilizada na modelagem física.

Nas fases seguintes, com a necessidade da identificação de duas ou três quasi-partículas na mesma cadeia, a determinação da posição de cada uma passou a ser feita através do ajuste, por regressão não-linear, de uma soma de funções Gaussianas [25] à distribuição de carga ao longo do eixo da molécula, em cada instante. Depois da introdução deste método, mesmo as simulações envolvendo uma única quasi-partícula na molécula foram tratadas desta forma. O centro de cada Gaussiana ajustada determina a posição de uma quasi-partícula. Sua amplitude e largura foram utilizadas para diferenciar entre pólarons e bipólarons e como indicativo de perda de estabilidade das quasi-partículas. Após a determinação das posições ao longo do tempo, as velocidades foram calculadas por regressão linear sobre as posições, e as acelerações, por regressão linear sobre as velocidades. Estes dados foram registrados em arquivos auxiliares de saída, para serem utilizados juntamente com os principais na geração dos gráficos e na análise dos sistemas investigados.

Os programas auxiliares de tratamento de dados e os scripts para o `gnuplot` estão à disposição da comunidade acadêmica, podendo ser solici-

tados diretamente ao autor desta tese ¹.

3.3 Descrição das investigações

Inicialmente, foram realizadas simulações de moléculas do PPP sem qualquer anomalia topológica e com um único pólaron ou bipolaron. A primeira investigação sistemática foi a varredura do espaço de valores dos parâmetros do modelo, com o intuito de determinar, por comparação com resultados teóricos e experimentais, os valores mais adequados. Os resultados são apresentados e comentados na Seção 3.4, abaixo.

Com os valores determinados para os parâmetros, foram executadas simulações em sistemas com um único pólaron ou bipolaron e com valores variados de campo elétrico externo, para determinar as características físicas das quasi-partículas e seu comportamento, em termos de estabilidade e mobilidade. Estes resultados foram apresentados oralmente no VI SEEDMOL — Simpósio de Estrutura Eletrônica e Dinâmica Molecular, em 2016, e publicados no *Journal of Molecular Modeling* [24]. Estes resultados são descritos na Seção 4.1.

A Seção 4.2 apresenta os resultados obtidos nas simulações envolvendo moléculas com anomalias topológicas. Um destes resultados é o recuo da quasi-partícula na direção oposta, ao colidir com a anomalia. Este resultado ensejou outra investigação paralela, a respeito de espalhamentos envolvendo quasi-partículas de mesma polaridade. O cenário de espalhamento análogo a uma colisão entre partículas clássicas permitiu, ainda, uma nova análise sobre a massa efetiva dos polarons e bipolarons. Estes resultados foram apresentados em forma de poster no VII SEEDMOL, em 2018, e publicados

¹mauricio.falleiros@ueg.br, mauricio.falleiros@gmail.com

no início de 2019, no *Journal of Physical Chemistry A* [26]. Estes resultados são descritos na Seção 4.3.

3.4 Parâmetros do modelo

Para determinar os valores dos parâmetros constantes do modelo a serem utilizados nas simulações, foram tomados por base os valores utilizados em outros trabalhos baseados no mesmo modelo, aplicados ao poliacetileno e às nanofitas de grafeno [15, 22, 23, 27].

Em torno destes valores, foram realizadas variações sistemáticas, em um sistema composto por uma cadeia regular do PPP com um único pólaron e sem aplicação do campo elétrico externo. A estrutura de níveis de energia eletrônicos foi analisada quanto ao *gap* entre as bandas de valência e de condução. Como o PPP apresenta eletroluminescência com comprimento de onda correspondente à cor azul [28, 29], foram considerados relevantes os valores de parâmetros para os quais o sistema apresentou *gap* entre 2.5 eV e 2.8 eV.

Na Figura 3.1, estão representados em escala de cores os valores do *gap* em função da constante de acoplamento elétron-fônon, α , e da integral de *hopping*, t_0 . As regiões sem dados correspondem a valores dos parâmetros para os quais não houve convergência para a solução autoconsistente. Os valores dos outros parâmetros, neste gráfico, são $K = 21 \text{ eV/\text{Å}^2}$, $U = 0.50 \text{ eV}$ e $V = 0.25 \text{ eV}$.

A Figura 3.2 apresenta a mesma varredura para alguns outros valores fixos de K , U e V .

A análise foi repetida também para valores variados da constante harmônica da rede, K , contra variação do valor da constante de acoplamento elétron-

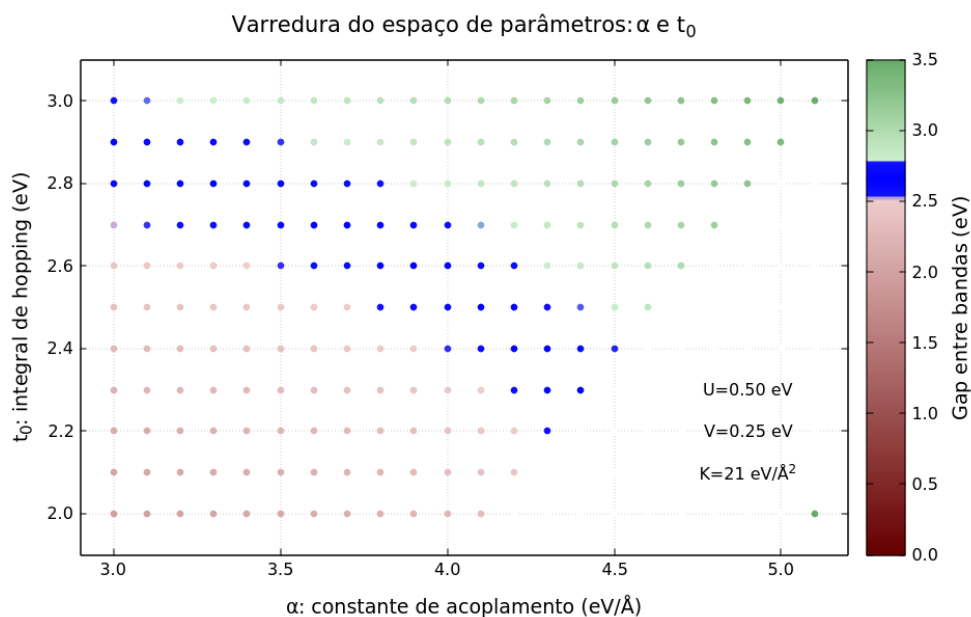


Figura 3.1: *Gap* em função de α e t_0 para os valores de referência de U , V e K .

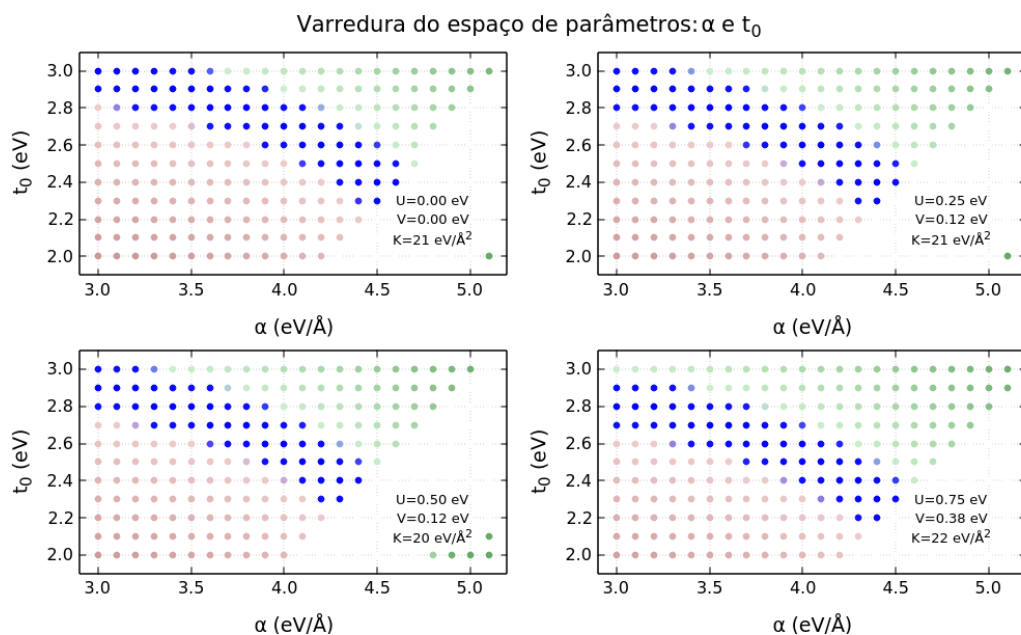


Figura 3.2: *Gap* em função de α e t_0 com valores variados de U , V e K .

fônon, conforme mostra a Figura 3.3 para um conjunto de valores dos outros parâmetros. Outros valores dos outros parâmetros também foram examina-

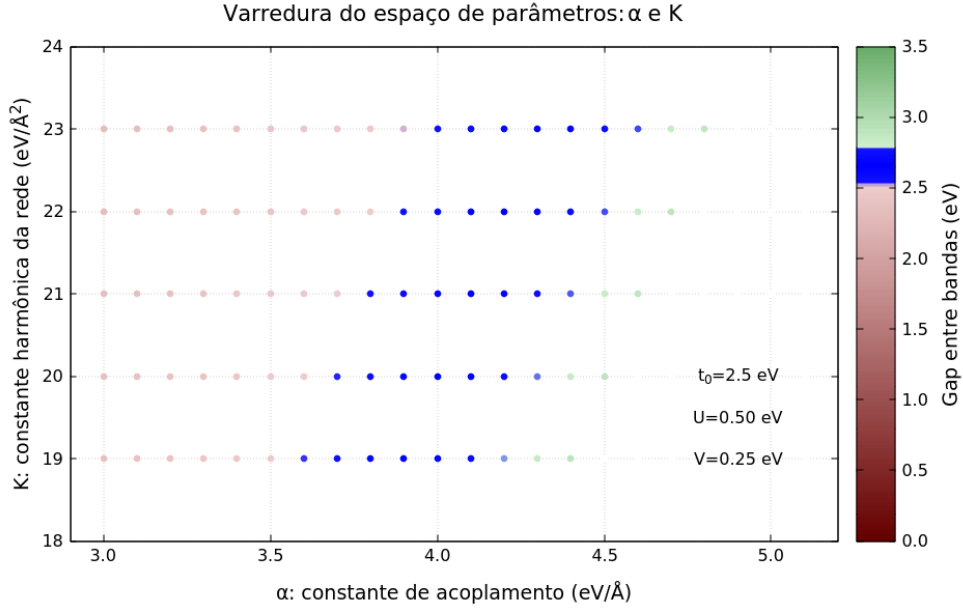


Figura 3.3: Gap em função de α e K com valores fixos de U , V e t_0 .

dos, com resultados semelhantes.

Na figura 3.4, o gap é examinado em função da intensidade das interações elétron-elétron. Os valores dos outros parâmetros, fixos, foram: $K = 21$ $\text{eV}/\text{\AA}^2$, $t_0 = 2.5$ eV e $\alpha = 4.1$ $\text{eV}/\text{\AA}$. Nesta faixa de valores, as interações elétron-elétron não apresentam efeito sobre o gap .

Após estas análises, foram adotados como referência os valores $t_0 = 2.5$ eV, $\alpha = 4.1$ $\text{eV}/\text{\AA}$, $K = 21$ $\text{eV}/\text{\AA}^2$, $U = 0.50$ eV e $V = 0.25$ eV, que mostraram-se adequados e também são utilizados em outros trabalhos, permitindo comparações coerentes.

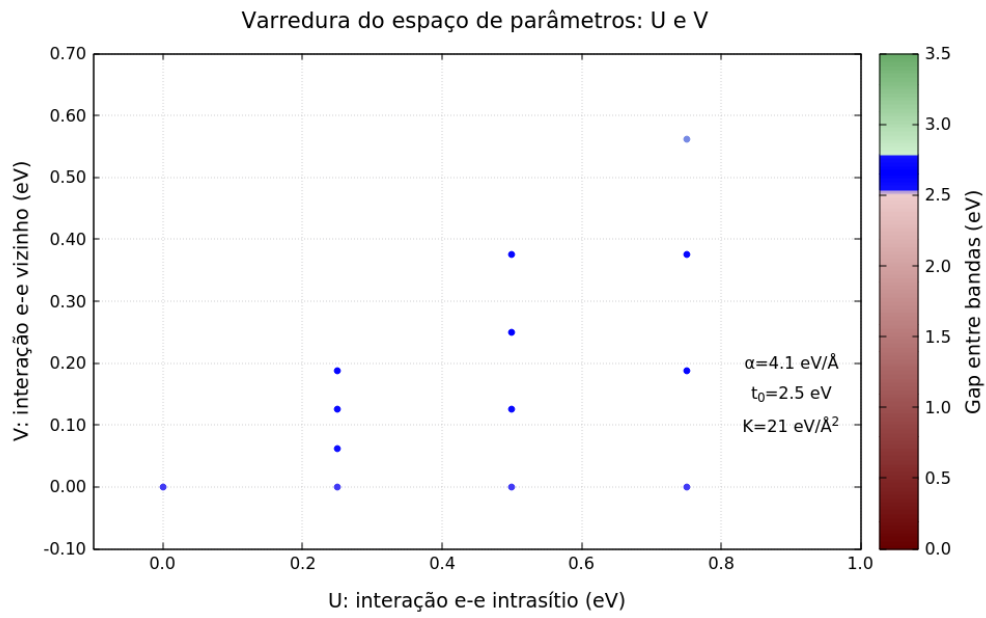


Figura 3.4: *Gap* em função de U e V .

Capítulo 4

Resultados e discussão

Este capítulo apresenta os resultados das diversas investigações que foram realizadas durante o desenvolvimento desta tese. Os primeiros referem-se à estrutura dos pólarons e bipólarons na molécula de PPP, incluindo também comparações com as mesmas quasi-partículas em moléculas de *cis*-PA, e estabilidade diante da aplicação de campo elétrico externo elevado. Estes resultados foram apresentados no VI SEEDMOL em outubro de 2016, em forma oral, e, em seguida, publicados no *Journal of Molecular Modeling* [24]. O artigo está anexado a esta tese como Apêndice A.

Em seguida, é apresentada uma investigação sobre o efeito de anomalias estruturais da molécula no transporte de carga. O resultado prático destas anomalias ensejou o estudo do espalhamento entre portadores de carga de mesmo sinal, que revelou comportamentos de dois tipos diferentes, conforme as condições, e também permitiu a determinação da massa efetiva dos portadores.

Estes resultados sobre espalhamento foram apresentados no VII SEEDMOL, em setembro de 2018 e, posteriormente, publicados no *Journal of Physical Chemistry A* [26], replicado nesta tese como Apêndice B.

4.1 Caracterização dos portadores de carga no PPP

Inicialmente, foram realizadas simulações para cadeias de PPP regulares, sem defeitos na rede, com um pólaron ou um bipólaron, sem aplicação de campo elétrico externo. Também foram simulados, para comparação, sistemas relacionados a estes, como a cadeia de PPP neutra, sem dopagem, moléculas de *cis*-PA com um pólaron ou um bipólaron. Posteriormente, a dinâmica dos portadores de carga no PPP foi examinada para avaliar as condições do transporte de carga, a estabilidade dos portadores mediante aplicação de campo elétrico externo e a massa efetiva deles.

4.1.1 Estrutura estática

A solução numérica autoconsistente encontrada para as equações não dependentes do tempo apresentam as estruturas de pólaron e bipólaron — concentração da densidade de carga e deformação das ligações na mesma região — com características examinadas a seguir.

A figura 4.1 apresenta uma visão geral das densidades de carga e deformações das ligações nos casos da molécula (a) com um elétron retirado, (b) com dois elétrons de spins opostos retirados e, para referência, (c) neutra. Os cálculos foram realizados sobre cadeias contendo 54 anéis de fenil e apenas a porção contendo as estruturas de interesse são apresentadas. Na parte superior de cada gráfico, são representadas as distribuições de carga, em dois níveis de detalhamento. As barras verticais pretas representam a carga em cada sítio e os pontos verdes representam a soma das cargas de cada três sítios na mesma linha da rede, no sentido perpendicular ao eixo da molécula — ou seja, um meio-anel. Na parte com fundo cinza, são represen-

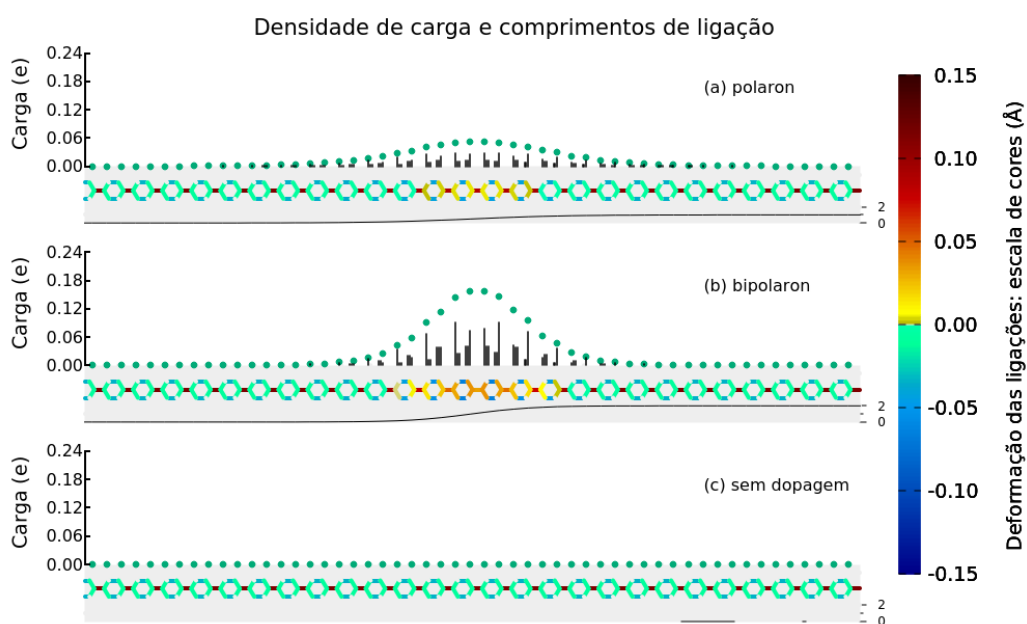


Figura 4.1: Densidades de carga e deformações das ligações C–C em um molécula de PPP (a) com um elétron a menos, (b) com dois elétrons de spins opostos a menos e (c) neutra.

tadas as ligações C–C em escala de cores indicando a deformação em relação ao parâmetro de rede (1.41 \AA) e, mais abaixo, a linha preta representa a carga acumulada longitudinalmente.

Para uma visão mais detalhada, a Figura 4.2(a) mostra a distribuição de carga ao longo da molécula, para pólaron e bipólaron, e a parte (b) mostra o valor acumulado da carga ao longo da molécula. Podemos observar que a quase totalidade da carga está concentrada numa região de aproximadamente 40 \AA , correspondente a 9 anéis, sendo ligeiramente mais estreita para o bipólaron, apesar de maior. Como o pico da concentração de carga somada por linha da rede está alinhado com uma ligação entre anéis, as deformações mais relevantes estão em 8 anéis centrais mais meio anel para cada lado.

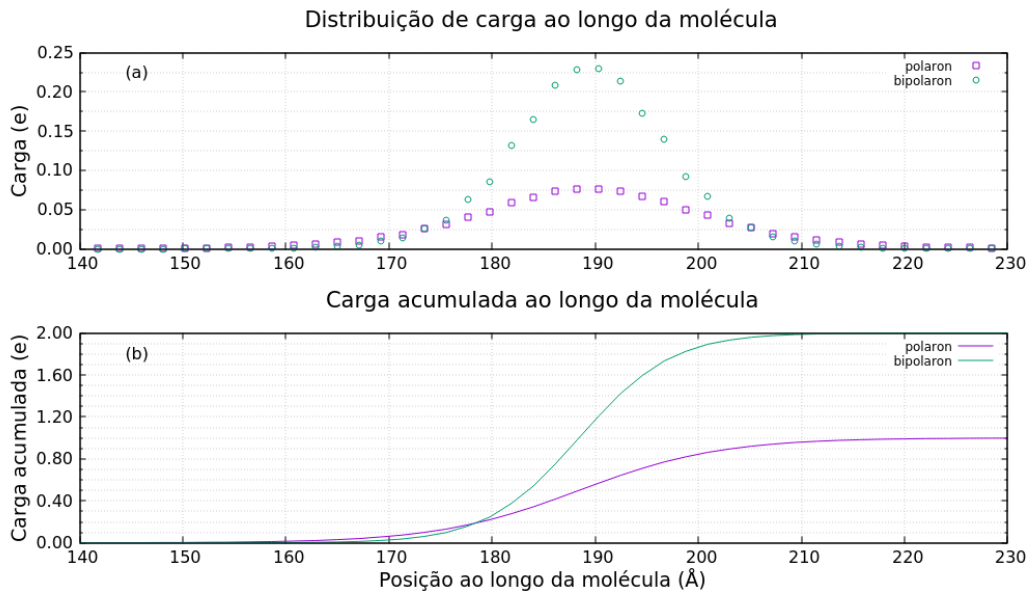


Figura 4.2: (a) Densidade de carga ao longo da molécula (somada por meio-anel); (b) carga acumulada ao longo da molécula.

A Figura 4.3 apresenta detalhadamente as deformações das ligações em relação ao parâmetro de rede. As ligações diagonais y e z (parte superior da

figura) são encolhidas, em relação ao parâmetro de rede, nas regiões neutras da molécula e vão se tornando menos encolhidas e depois até alongadas conforme se aproximam do centro da concentração de carga. A variação é significativa ao longo de 46 Å em torno da concentração da carga. Este comprimento corresponde a 10 anéis inteiros mais meio anel de cada lado. As

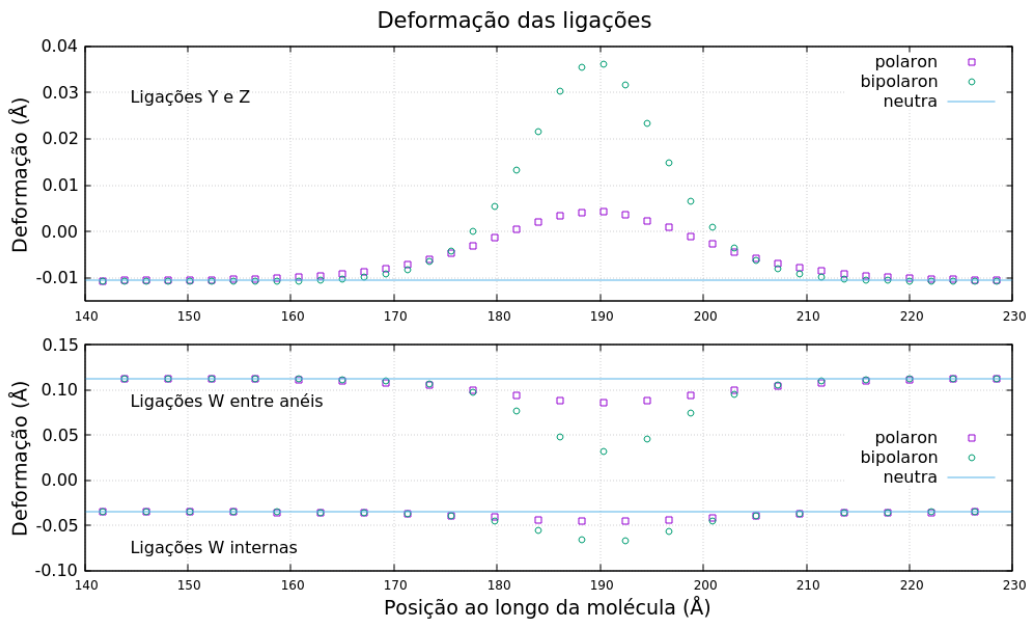


Figura 4.3: Deformação das ligações y e z (superior) e w (inferior).

ligações w devem ser examinadas separadamente em dois grupos. As ligações w axiais, coincidentes com o eixo da molécula, são as ligações entre anéis. Elas são muito alongadas nas regiões neutras e tornam-se menos alongadas nas regiões carregadas. As ligações w paraxiais, paralelas ao eixo mas não coincidentes, são as ligações w internas dos anéis. Elas são encolhidas nas regiões neutras e ainda mais encolhidas nas carregadas. Nos dois casos, as variações se estendem por 40 Å, coincidindo com a concentração de carga.

Considerando as ligações conjuntamente, os anéis das regiões neutras são pouco menores que a célula hexagonal da rede homogênea e ligeiramente

irregulares, encolhidos na direção axial. Os anéis da região carregada são progressivamente maiores e mais irregulares, conforme se aproximam do centro da concentração de carga: ficam ligeiramente mais longos que os neutros, na direção axial, aproximando-se mutuamente e expressivamente mais largos que a célula hexagonal homogênea.

A Figura 4.4 representa as ligações (linhas pretas) em anéis de regiões neutras, com um pólaron e com um bipólaron com referência à rede não deformada (linhas vermelhas). As inserções ampliam regiões que mostram as considerações feitas acima sobre a forma dos anéis.

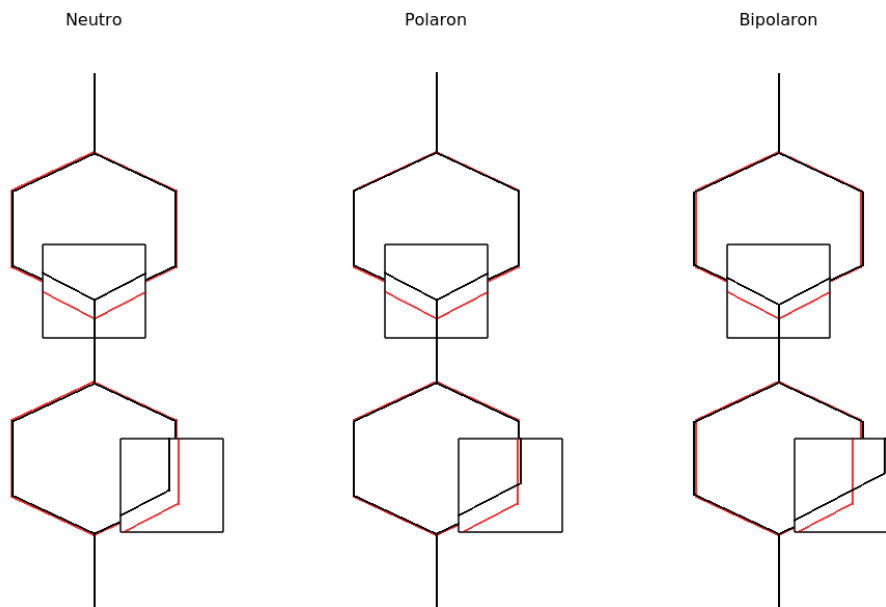


Figura 4.4: Representação das deformações dos anéis de fenil neutros, com um pólaron e com um bipólaron.

A Figura 4.5 mostra as mesmas partes (a) e (b) da Figura 4.1 com maior aproximação, para melhor exposição da distribuição de carga entre os sítios. Observa-se que, em ambos os tipos de quasi-partícula, a maior concentração, dentro de um anel, é no sítio que liga o anel ao próximo, e que está mais

distante do centro da deformação. Por outro lado, considerando-se o total de carga por meio-anel, o meio anel mais próximo do centro agrega mais carga do que o mais distante.

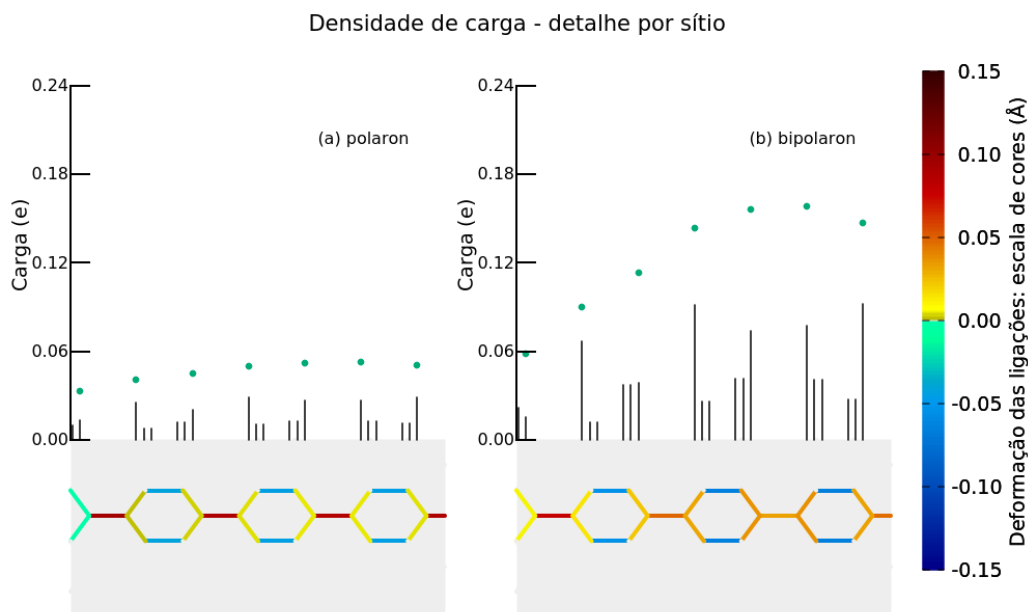


Figura 4.5: Detalhe (ampliação) das densidades de carga em uma molécula de PPP com (a) um pólaron e (b) com um bipólaron.

Uma visão alternativa, com ampliação ainda maior, é apresentada na Figura 4.6, para o caso de um bipólaron. De qualquer forma, os procedimentos para determinação da posição das quasi-partículas e sua dinâmica levam em conta a carga total em uma linha da rede (o meio-anel), que apresenta forma semelhante à de uma gaussiana ou de uma secante hiperbólica ao quadrado.

4.1.2 Comparação com o *cis*-PA

Para efeito de comparação com o *cis*-poliacetileno, cuja estrutura é semelhante à do PPP sem um dos lados, a Figura 4.7 justapõe os dados referentes

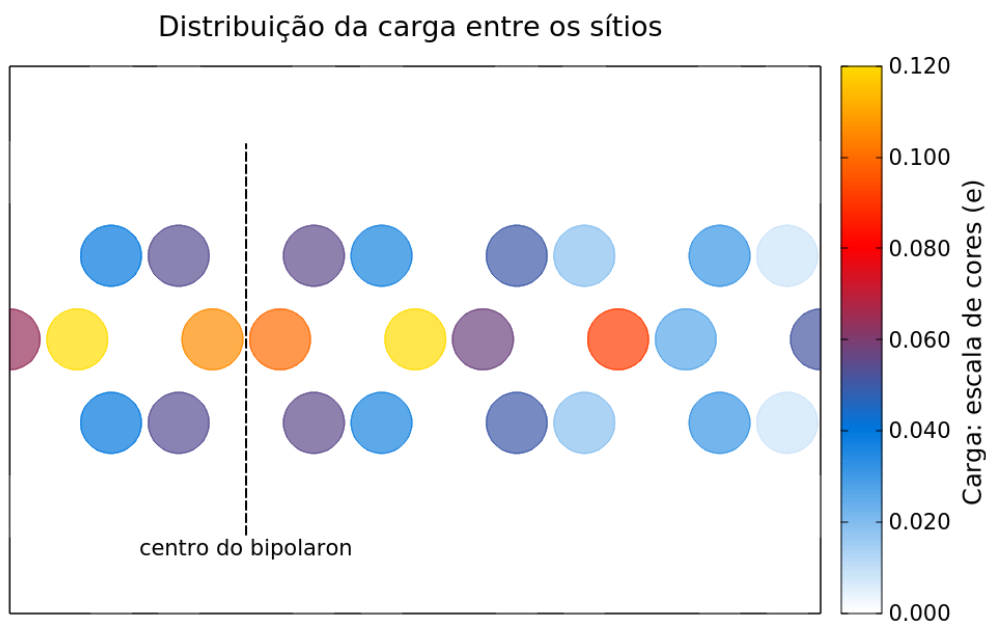


Figura 4.6: Detalhe (ampliação maior) das densidades de carga por sítio na molécula de PPP com um bipólaron.

à distribuição de carga nos dois polímeros, para cada quasi-partícula. As partes (a) e (b) mostram a densidade de carga por sítio e acumulada ao longo da cadeia, respectivamente, para o pólaron. As partes (c) e (d) são análogas, para o bipólaron. Nesta análise, não foi realizada uma suavização da densidade por média ponderada móvel, como em outros trabalhos, mas sim a mesma soma por linha da rede mencionada acima. Esta forma diferente revela um detalhe digno de nota: no *cis*-PA, a distribuição de carga do pólaron é mais estreita e mais alta que no PPP; já a do bipólaron apresenta a mesma largura na base, porém maior largura e menor altura no centro do pico. Este detalhe pode estar ligado às diferentes relações entre massas efetivas e limites de velocidade do pólaron e do bipólaron em cada polímero.

Comparando os comprimentos de ligação, por tipo de ligação, entre os dois polímeros, Figura 4.8, observa-se que as variações são mais pronunciadas no

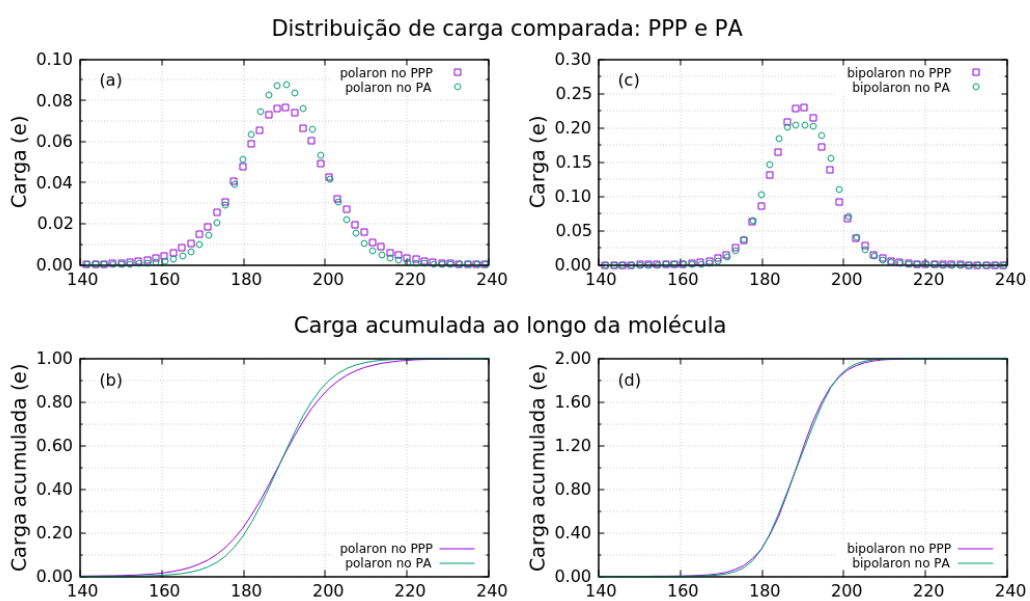


Figura 4.7: Distribuição da densidade de carga no *cis*-PA e no PPP, para o pólaron (à esquerda) e para o bipólaron (à direita). O eixo horizontal de todos os gráficos representa a posição ao longo do eixo da molécula.

PA do que no PPP, para cada tipo de quasi-partícula. Além disso, no caso

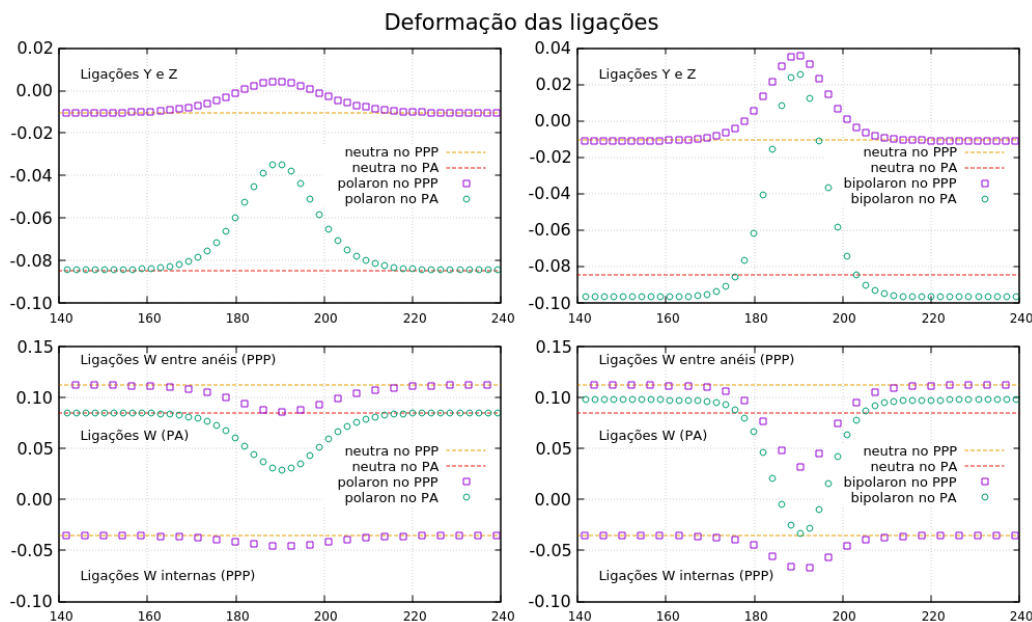


Figura 4.8: Deformações das ligações no *cis*-PA e no PPP, para o pólaron (à esquerda) e para o bipólaron (à direita). O eixo horizontal de todos dos gráficos representa a posição ao longo do eixo da molécula (Å) e o vertical, a deformação (Å).

do bipólaron no PA, a deformação é tão intensa na região carregada que a região neutra da mesma molécula não coincide com a molécula inteiramente neutra. Isto pode ser um artefato devido às condições de contorno periódicas e ao tamanho limitado do sistema simulado.

4.1.3 Dinâmica dos portadores de carga

Na fase dinâmica, com aplicação de campo elétrico paralelo ao eixo da molécula, durante todo o tempo coberto pela simulação, podemos observar o deslocamento do pólaron, conforme apresentado nas Figuras 4.9 e 4.10. As faixas verticais correspondem a instantâneos feitos a cada 40 fs, de zero a

800 fs. Este exemplo corresponde ao campo elétrico de $0,269 \text{ mV}/\text{\AA}$, ou $26,9 \text{ kV/cm}$. Como usamos condições de contorno periódicas, após chegar ao fim da cadeia, o pólaron emerge no início dela.

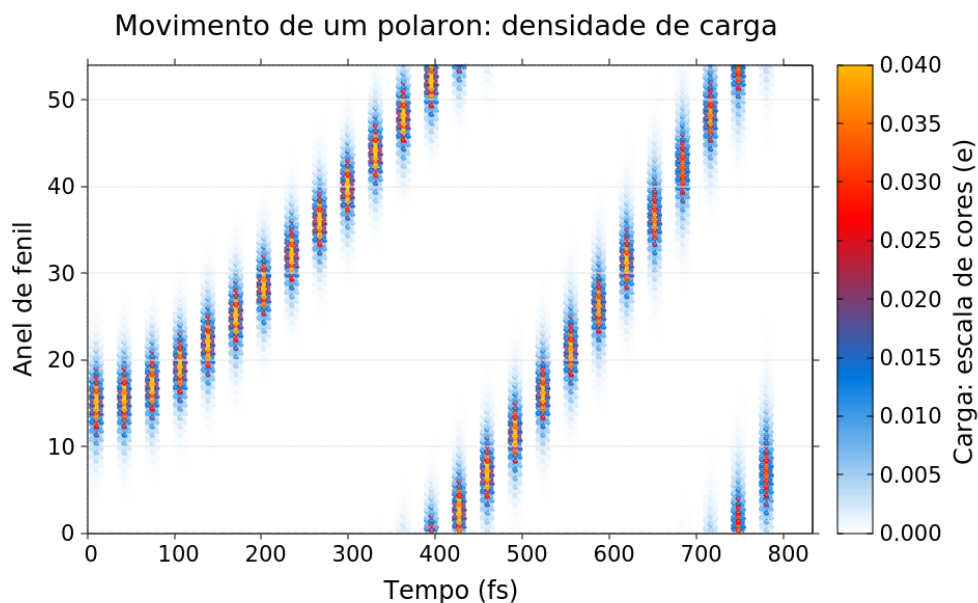


Figura 4.9: Evolução temporal da densidade de carga, de $t = 0$ a $t = 800 \text{ fs}$ (um instantâneo a cada 40 fs), sob campo de $0,269 \text{ mV}/\text{\AA}$.

Na Figura 4.10, pode-se observar os fônons deixados na rede após a passagem do pólaron – as variações na tonalidade azul, a partir de 200 fs , no gráfico.

As Figuras 4.11 e 4.12 mostram, respectivamente, o deslocamento do pólaron na cadeia infinita e sua velocidade, em função do tempo, para valores diversos do campo elétrico.

A velocidade máxima do pólaron no PPP é de $2,4 \text{ \AA/fs}$, ou $2,4 \times 10^5 \text{ m/s}$, atingida com aplicação de campos iguais ou superiores a $0,538 \text{ mV}/\text{\AA}$ ($53,8 \text{ kV/cm}$). Alguns picos acima deste valor, visíveis no gráfico, correspondem a situações de alta instabilidade e são artefatos gerados na determinação da

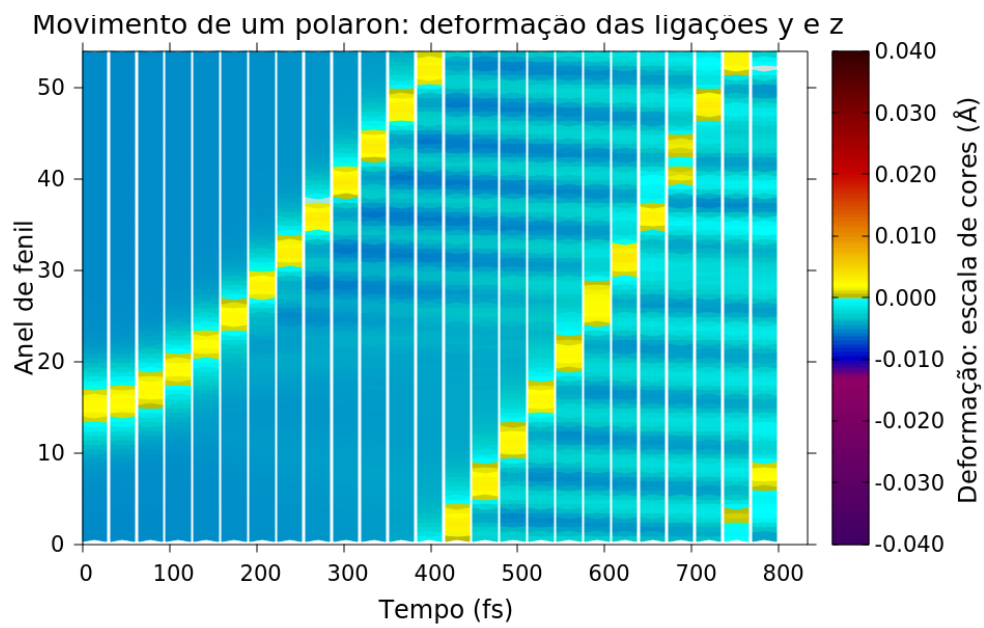


Figura 4.10: Evolução temporal dos comprimentos das ligações diagonais (y e z) de $t = 0$ a $t = 800$ fs (um instantâneo a cada 40 fs), sob campo de $0,269$ mV/Å.

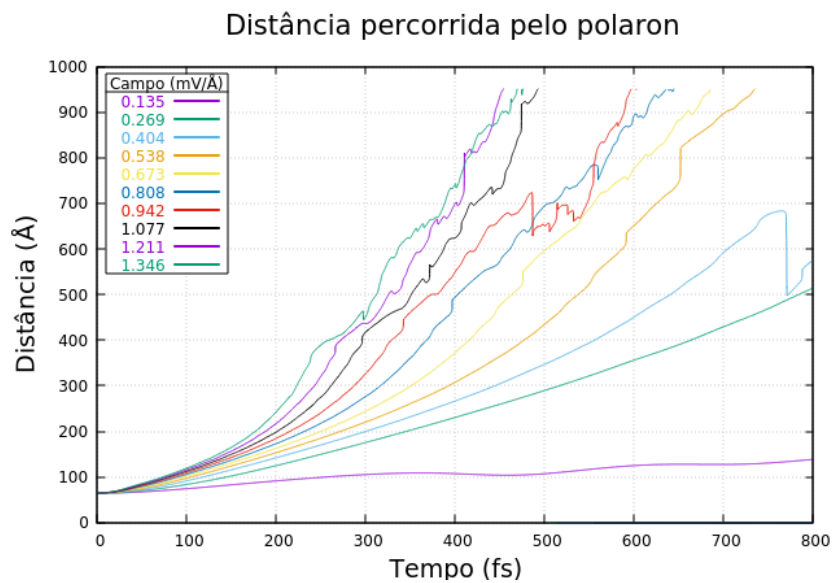


Figura 4.11: Deslocamento do pólaron, acelerado por campos elétricos de valores variados.

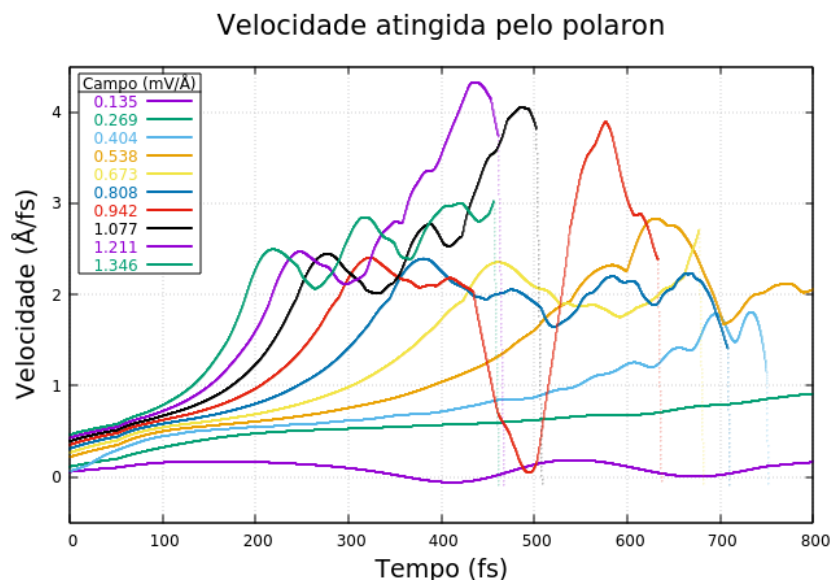


Figura 4.12: Velocidade do pólaron, acelerado por campos elétricos de valores variados.

posição exata de um estado coletivo que é extenso e de formato variável.

Podemos determinar a mobilidade do pólaron como $\mu = v/E$, tomando a velocidade de saturação como análoga à velocidade de deriva do elétron num condutor, envolvida no conceito, utilizando o menor valor do campo para o qual a velocidade de saturação é atingida. Esta medida nos dá $\mu = 446 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$. Para valores maiores do campo, a mobilidade é menor.

Deve-se levar em conta que estes valores referem-se à mobilidade do pólaron em uma cadeia do polímero. Resultados experimentais indicam valores de 3 a 4 ordens de grandeza menores [30, 31] para diversos polímeros condutores, mas referem-se aos materiais agregados, em que os portadores precisam passar de uma cadeia a outra, sendo afetados por fatores como o empacotamento das cadeias no material, entre outros. Uma investigação sobre a mobilidade intracadeia no polímero poliparafelino-vinileno (PPV) apresenta valores da mesma ordem de grandeza para os obtidos acima [32].

Nota-se que a velocidade do pólaron não é proporcional apenas ao campo elétrico, havendo outros fatores, e a mobilidade não é uma constante do material. O conceito usual de mobilidade é utilizado aqui apenas como uma referência para comparação com outros semicondutores orgânicos e inorgânicos.

Pode-se considerar, alternativamente, as velocidades em torno de $2,0 \text{ \AA}/\text{fs}$, que são sustentadas pelo pólaron por um intervalo um pouco mais longo, para os mesmos campos, iguais ou superiores a $0,538 \text{ mV}/\text{\AA}$, resultando numa mobilidade de $\mu = 372 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$.

Nos gráficos anteriores, as curvas terminam quando o sistema deixa de ter uma configuração clara do pólaron — a densidade de carga se espalha por uma região muito maior do que a forma inicial. Além da identificação visual, em gráficos como o exemplo da Figura 4.13, foi considerada também a aderência no ajuste da curva gaussiana à densidade de carga ao longo da

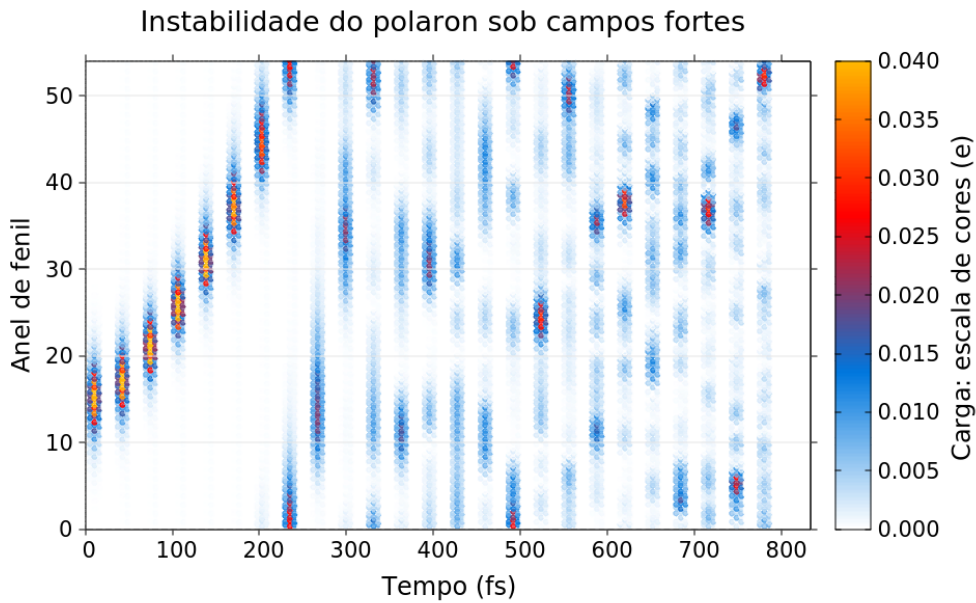


Figura 4.13: Pólaron acelerado por campo elétrico de $1,077 \text{ mV}/\text{\AA}$. Alto grau de instabilidade perceptível após 300 fs.

molécula. A evolução deste parâmetro no tempo, para os mesmos campos elétricos aplicados acima é exibida na Figura 4.14. Observe que, para o caso retratado na figura anterior (campo elétrico de $1,077 \text{ mV}/\text{\AA}$) o coeficiente fica menor do que 0,6, após 300 fs.

Numa faixa de valores menores do campo elétrico, entre $0,162$ e $0,269 \text{ mV}/\text{\AA}$, observa-se na Figura 4.15 uma estabilidade muito mais duradoura do pólaron, com velocidades levemente crescentes após atingir um platô entre $0,53$ e $0,68 \text{ \AA}/\text{fs}$, conforme a Figura 4.16. Usando-se estas referências, a mobilidade do pólaron situa-se entre 253 e $327 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$, conforme a Tabela 4.1. São valores um pouco menores do que os obtidos com valores mais extremos do campo elétrico, mas em favor de uma situação mais estável, que pode ser favorável a determinadas aplicações tecnológicas.

Analogamente para o bipólaron no PPP, os deslocamentos e velocidades

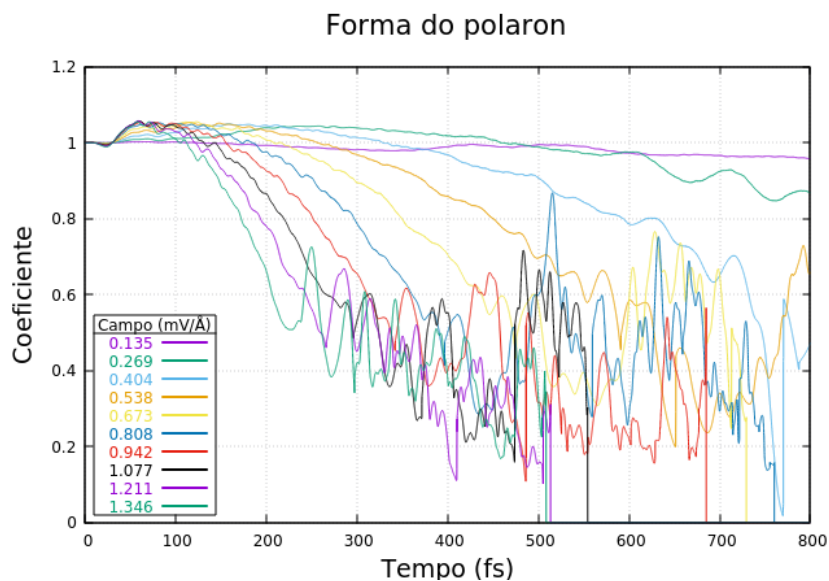


Figura 4.14: Evolução temporal do coeficiente de aderência à forma original do pólaron para diversos valores do campo elétrico aplicado.

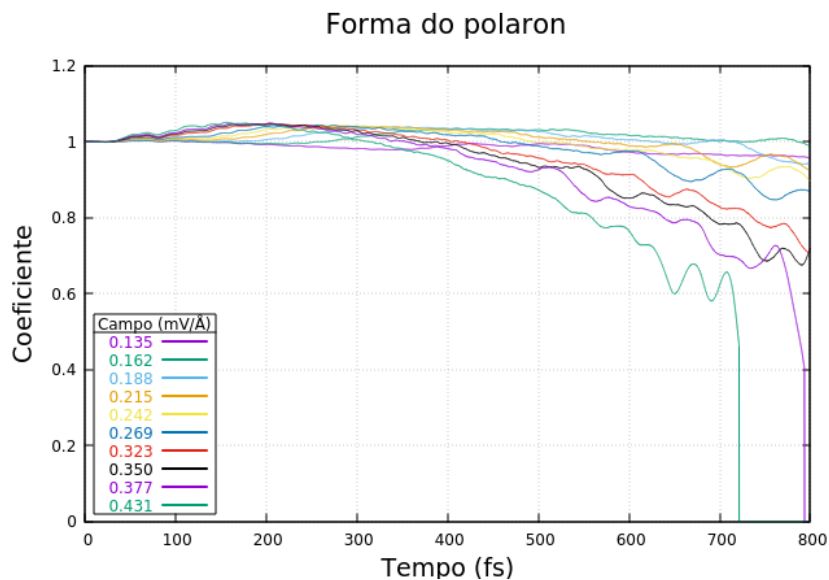


Figura 4.15: Evolução temporal do coeficiente de aderência à forma original do pólaron para valores intermediários do campo elétrico aplicado.

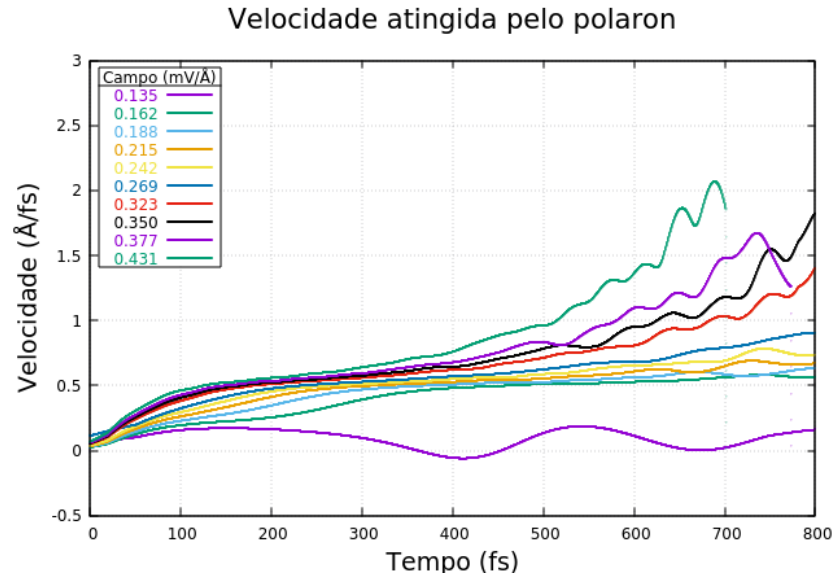


Figura 4.16: Velocidade do pólaron, para valores intermediários do campo elétrico aplicado.

| Campo(mV/Å) | Velocidade(Å/fs) | Mobilidade(cm²/(V.s)) |
|--------------------|-------------------------|---|
| 0.162 | 0,53 | 327 |
| 0.188 | 0,56 | 298 |
| 0.215 | 0,62 | 288 |
| 0.242 | 0,66 | 273 |
| 0.269 | 0,68 | 253 |

Tabela 4.1: Mobilidade do pólaron para diferentes valores do campo elétrico.

são mostrados nas Figuras 4.17 e 4.18. A evolução do coeficiente de forma é dada na Figura 4.19.

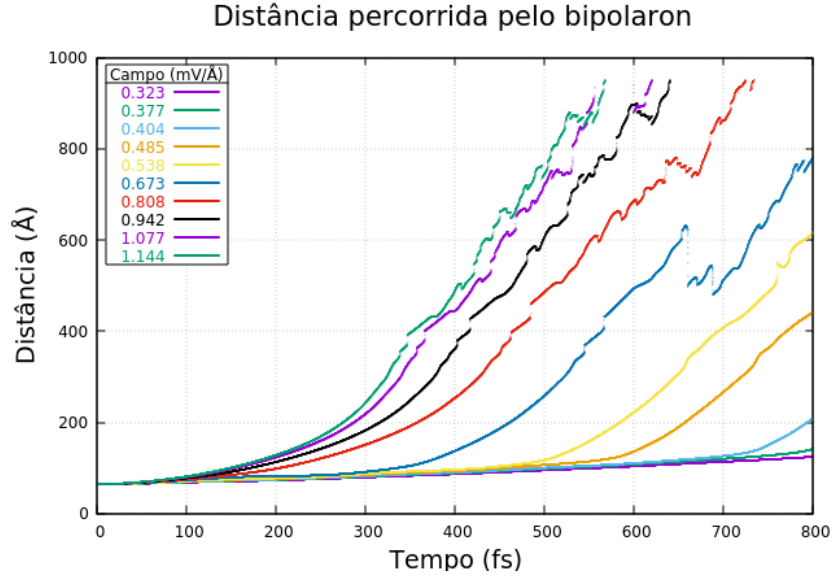


Figura 4.17: Deslocamento do bipólaron, acelerado por campos elétricos de valores variados.

Considerando o primeiro pico da curva de velocidade, para cada campo, identifica-se uma velocidade de saturação de $2,5 \text{ \AA/fs}$, com campos iguais ou superiores a $0,673 \text{ mV/\AA}$ ($67,3 \text{ kV/cm}$). Assim, a mobilidade do bipólaron no PPP é $\mu = 371 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$. Para campos acima de $0,942 \text{ mV/\AA}$, há uma segunda região de breve estabilidade com velocidades em torno de $2,8 \text{ \AA/fs}$, o que dá uma mobilidade de $\mu = 297 \text{ cm}^2/(\text{V.s})$.

Não foi identificada uma faixa de valores intermediários do campo elétrico para o qual o bipólaron adquire uma velocidade relativamente estável, analogamente ao que foi feito para o pólaron, no tempo de duração das simulações realizadas. Ao final deste tempo, algumas curvas apresentam o início de uma tendência possivelmente similar. Esta resposta retardada poderia ter alguma aplicação prática. Entretanto, o coeficiente de forma do bipólaron,

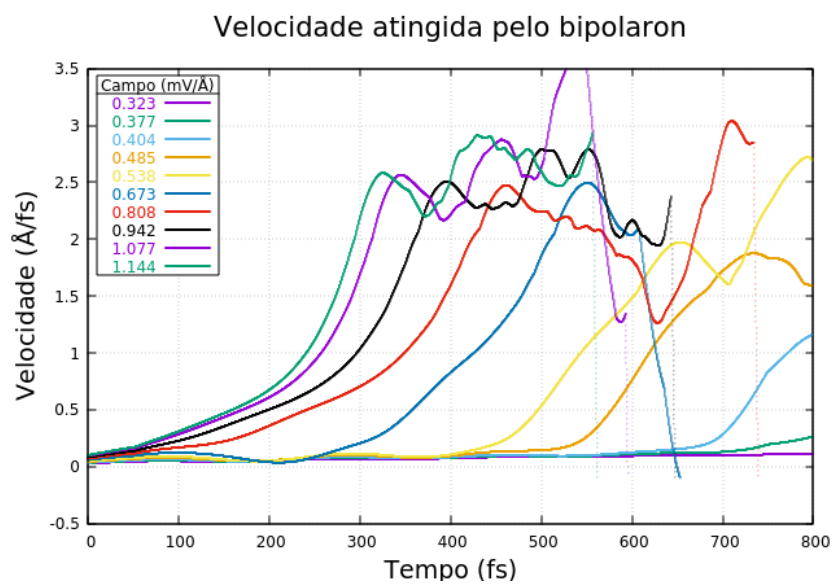


Figura 4.18: Velocidade do bipólaron, acelerado por campos elétricos de valores variados.

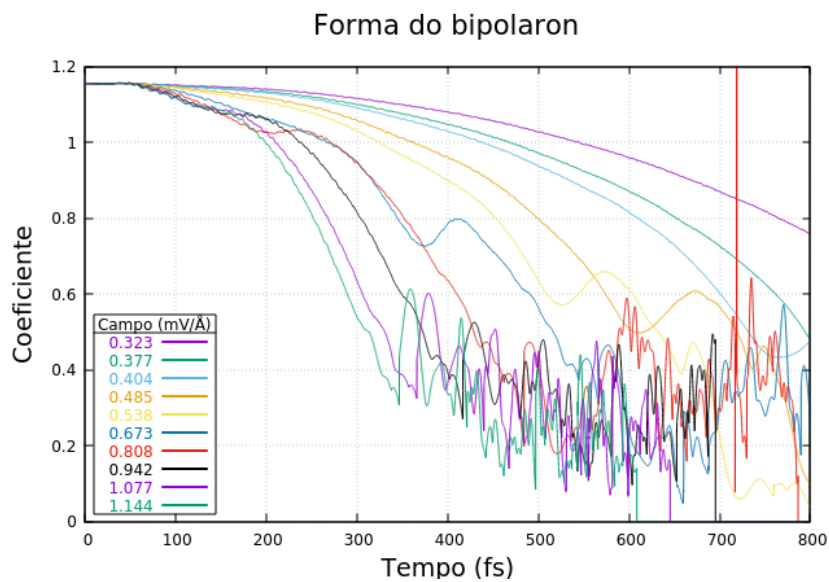


Figura 4.19: Evolução temporal do coeficiente de aderência à forma original do bipólaron para diversos valores do campo elétrico aplicado.

nestes casos, indica grande deformação, que pode corresponder a instabilidade do sistema físico, em si, ou acumulação de erros numéricos no sistema computacional.

Estes resultados são diferentes dos publicados anteriormente [24] devido ao refinamento das análises, ocorrido ao longo do desenvolvimento dos trabalhos.

4.1.4 Massa efetiva

Também no trabalho original [24], a massa efetiva foi estimada a partir de um ajuste quadrático à curva do deslocamento, para obtenção da aceleração, supostamente constante, durante um intervalo compreendido entre o acionamento do valor máximo do campo elétrico e a saturação da velocidade. As massas efetivas assim obtidas foram de 20 a 50 vezes a massa do elétron livre, para o pólaron, e de 100 a 800 vezes, para o bipólaron.

Posteriormente, a massa efetiva foi determinada a partir da igualdade entre impulso (força elétrica aplicada vezes intervalo de tempo) e variação do momento linear, $\Delta p = qE\Delta t$. Os sistemas avaliados foram o pólaron e o bipólaron, sozinhos e em pares, em cadeias de PPP e de *cis*-PA. Valores moderados do campo elétrico foram aplicados por um intervalo de tempo curto, de 160 a 200 fs, de modo a não atingir a velocidade de saturação nem causar colisão, no caso de sistemas com duas quasi-partículas, e as velocidades foram medidas ao fim deste intervalo. Para a variação do momento linear, foram consideradas expressões clássica e relativística, sem diferença apreciável.

A Figura 4.20 apresenta os resultados desta avaliação.

Os dois primeiros gráficos desta figura representam sistemas na molécula de *cis*-PA, e as outras duas, na molécula de PPP. No primeiro e no terceiro (partes (a) e (c)), cada conjunto de dados foi gerado separadamente, para o

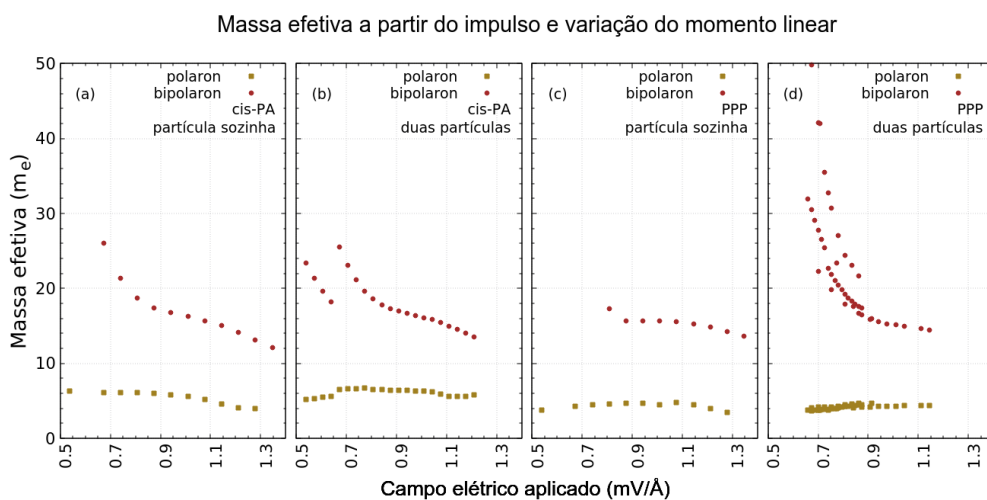


Figura 4.20: Massas efetivas, em unidades da massa de repouso do elétron livre, de pólarons e bipólarons, em função da intensidade do campo elétrico aplicado, em cadeias de *cis*-PA (partes (a) e (b)) e de PPP (partes (c) e (d)). Nas partes (a) e (c), cada quasi-partícula foi simulada sozinha na cadeia, e os resultados plotados juntos; nas partes (b) e (d), o pólon e o bipólon foram simulados na mesma cadeia.

pólaron e o bipólaron, e ambos são mostrados juntos para facilitar a comparação. No segundo e no quarto (partes (b) e (d)), cada sistema, *cis*-PA e PPP, estava carregado simultaneamente com um pólaron e um bipólaron. Os resultados são aproximadamente iguais, nos dois casos.

O pólaron exibe massa efetiva variando entre 4 e 7 vezes a massa de repouso do elétron livre (m_e), no *cis*-PA, e entre 3,5 a 5 vezes m_e no PPP. Nas duas cadeias, a variação é relativamente pequena, tanto em função do impulso dado quanto em relação à presença ou ausência do bipólaron.

Para o bipólaron, a massa efetiva varia de $26m_e$ a $12m_e$, com impulso crescente, no *cis*-PA, tanto sozinho quando acompanhado do pólaron. Já no PPP, a influência da presença do pólaron é mais acentuada, assim como a variação em função do campo aplicado. Sozinho no PPP, o bipólaron apresenta massa efetiva entre 13 e 17 m_e ; acompanhado do pólaron, a relação varia de 35 a 14 m_e , havendo algumas medidas fora desta faixa devido à irregularidade do movimento dos portadores, que torna imprecisa a determinação da velocidade dos portadores.

4.1.5 Níveis energéticos

Outro produto relevante da simulação é a estrutura de bandas de energia do sistema eletrônico. As Figuras 4.21 e 4.22 apresentam os níveis mais centrais desta estrutura, destacando em vermelho os níveis associados às quasipartículas, deslocados para dentro do gap. Para o pólaron, o *gap* é de aproximadamente 2,8 eV, compatível com a emissão de luz azul. A diminuição do *gap* com o tempo deve-se à absorção de energia do campo elétrico e à diminuição da variação dos comprimentos de ligação.

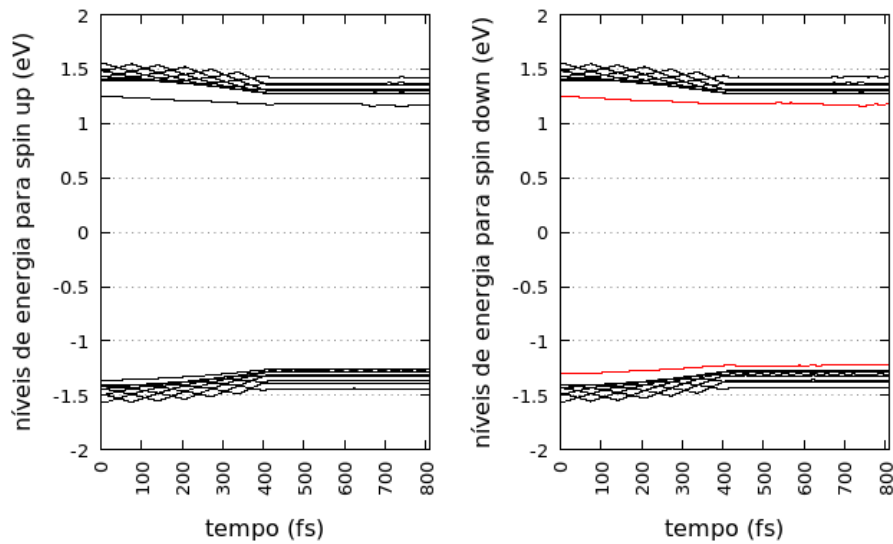


Figura 4.21: Níveis mais energéticos da banda de valência e menos energéticos da banda de condução para o sistema com um pólaron.

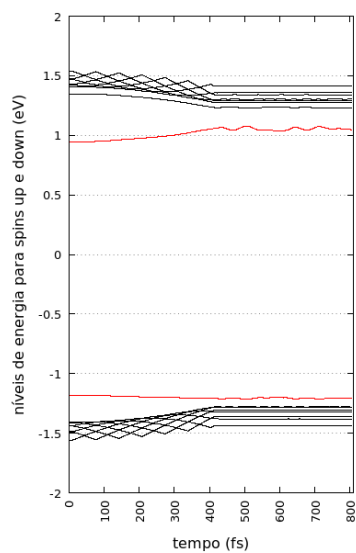


Figura 4.22: Níveis mais energéticos da banda de valência e menos energéticos da banda de condução para o sistema com um bipólaron.

4.2 Comportamento com anomalias

Após a descrição do movimento dos portadores de carga em condições ideais, foram construídos sistemas com alguns defeitos topológicos relativamente simples, divididos em duas categorias: acréscimos de anéis laterais à cadeia e desvios no eixo da cadeia. Esta seção descreve os resultados obtidos em tais sistemas em termos do movimento dos portadores de carga e analisa as dinâmicas da densidade de carga e das ligações da rede.

4.2.1 Cadeias com anéis adicionais

A Figura 4.23 apresenta uma porção da cadeia de PPP contendo um anel lateral, encaixado entre dois anéis regulares. O instante representado é o inicial, de equilíbrio estático e o pólaron está distante do defeito. Os anéis

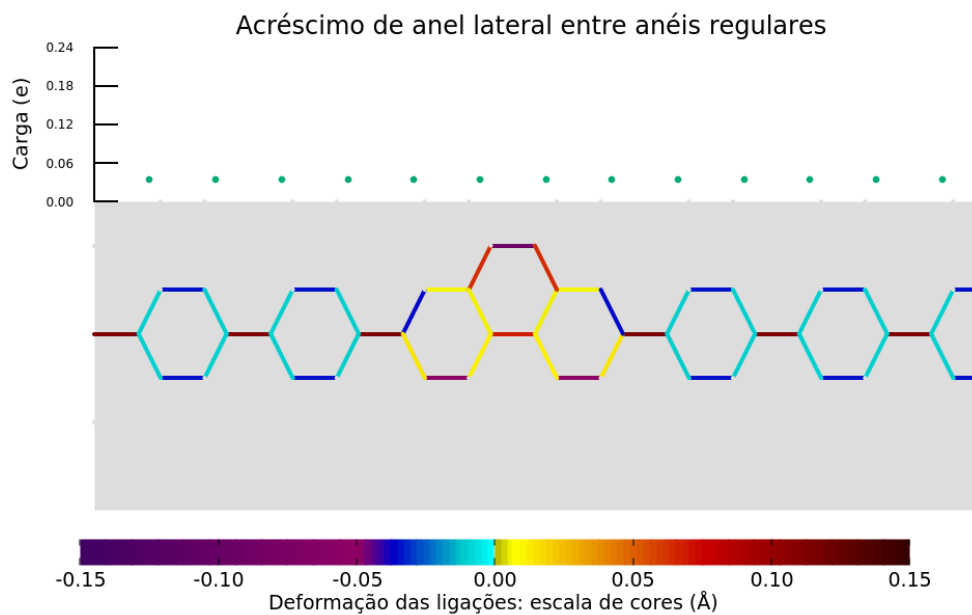


Figura 4.23: Grupo lateral numa cadeia de PPP, em região descarregada, em $t = 0$.

de fenil no entorno do defeito seguem o mesmo padrão usual, mas os anéis envolvidos no defeito apresentam um caráter acentuadamente alongado (cores amarela e vermelha onde usualmente são azuis), com quebra de simetria lateral. As ligações paraxiais mais extremas estão mais encurtadas do que o usual e as paraxiais internas ao grumo, ao contrário, estão alongadas.

O pólaron, após acelerado, aproxima-se do defeito e então é defletido no sentido inverso — analogamente a uma partícula ao colidir com obstáculo imóvel — mantendo sua conformação. A Figura 4.24 apresenta esta evolução temporal do sistema, para o campo elétrico aplicado de $0,538 \text{ mV/\text{Å}}$ e desligado em 160 fs. O defeito está na região entre as duas linhas em cor cinza. Após a reversão do movimento, o pólaron ainda colide com o obstáculo pelo

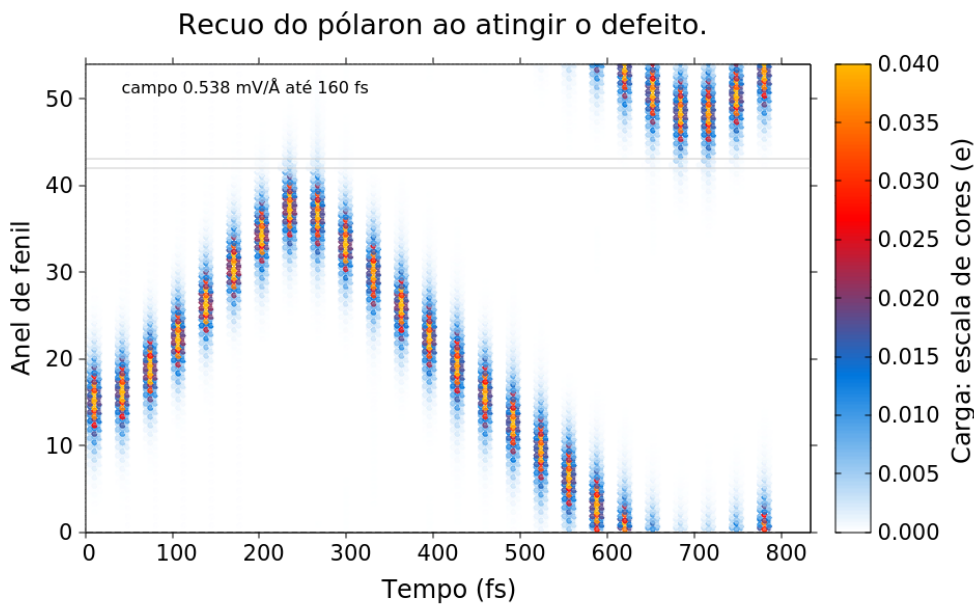


Figura 4.24: Pólaron colide com defeito e recua, nos dois sentidos.

outro lado, depois de atravessar o contorno periódico, indicando a simetria da situação, em relação ao defeito.

A evolução das velocidades, na Figura 4.25, mostra o instante da reversão

do movimento e também a conservação do momento linear do pólaron.

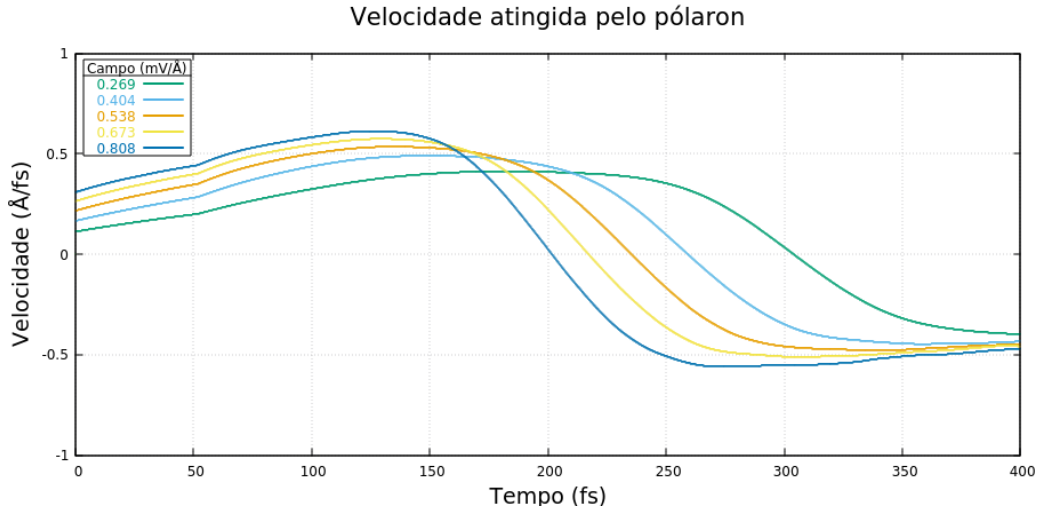


Figura 4.25: Velocidade do pólaron para valores diversos do campo elétrico — apenas a primeira metade do intervalo de tempo total da simulação é apresentada aqui, para maior clareza.

A Figura 4.26 mostra instantâneos do sistema no momento da reversão do movimento, 236 fs, em dois momentos anteriores e um posterior. No primeiro, 192 fs, o pólaron está distante do defeito e não altera sua forma. Aos 216 fs, o pólaron já afeta as ligações no defeito, mas apenas duas delas cedem à tendência correspondente ao padrão do pólaron: as ligações paraxiais internas ao grumo, em 152 Å e em 156 Å, que estão originalmente alongadas (amarelo) diminuem um pouco (bege). No instante da maior aproximação, 236 fs, esta mesma tendência se acentua, mas as ligações mencionadas não chegam a ficar contraídas, como no padrão do pólaron. A ligação diagonal z em 151 Å, originalmente bastante encurtada, relaxa (azul menos escuro), tendendo na direção de sua conformação no pólaron, que é alongada, mas muito pouco. O padrão de deformação dos anéis do pólaron chega a encostar no defeito: o anel em 149 Å pode ser observado em cor azul clara. Depois

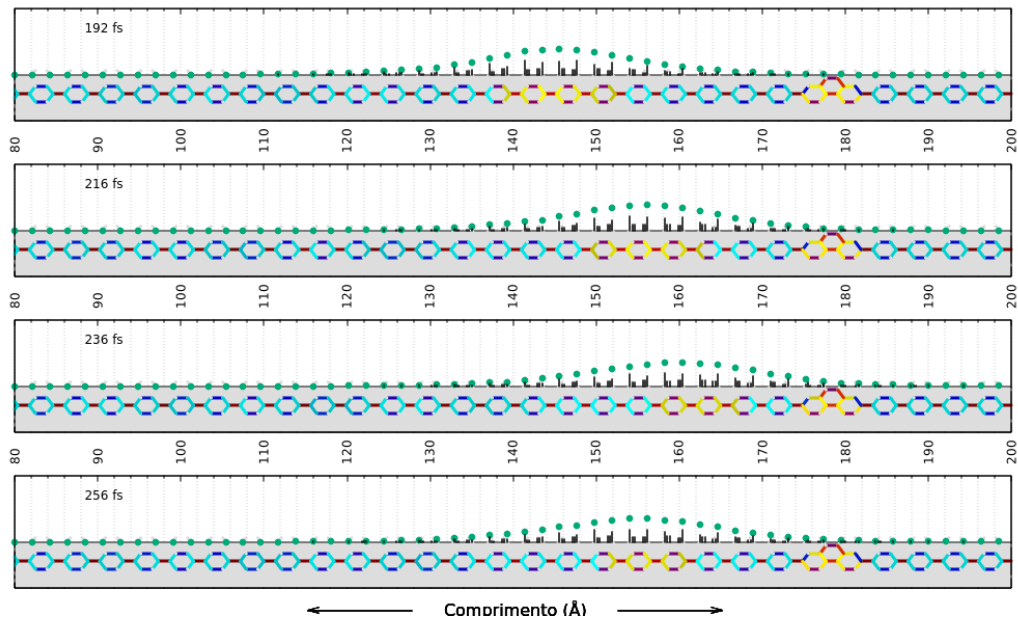


Figura 4.26: Instantâneos do sistema com grumo lateral e pólaron em instantes próximos ao evento.

da reversão, em 256 fs, as ligações no grumo reassumem suas configurações originais.

No instante da maior aproximação, o padrão de deformações do pólaron diminui (no diagrama, as ligações amarelas tornam-se marrons, as ligações marrons tornam-se azuis claras). A distribuição de carga perde a simetria em relação centro, o que pode ser observado comparando-se as barras correspondentes à carga por sítio. No instante da aproximação máxima, a parte da distribuição à direita do centro é comprimida em três anéis, e outra parte, alongada em cinco.

O grumo tem uma configuração de ligações que é relativamente rígida. A impossibilidade de que as ligações assumam a configuração necessária para acomodar a carga do pólaron é um fator da deflexão da quasi-partícula. Uma consideração equivalente é a reflexão do fônon, análoga à reflexão de

uma onda ou pulso na interface entre um meio elástico e outro rígido.

O caso do bipólaron é similar, com algumas características mais destacadas. A Figura 4.27 apresenta a visão do deslocamento da concentração de carga, e a Figura 4.28, a evolução da velocidade para alguns valores do

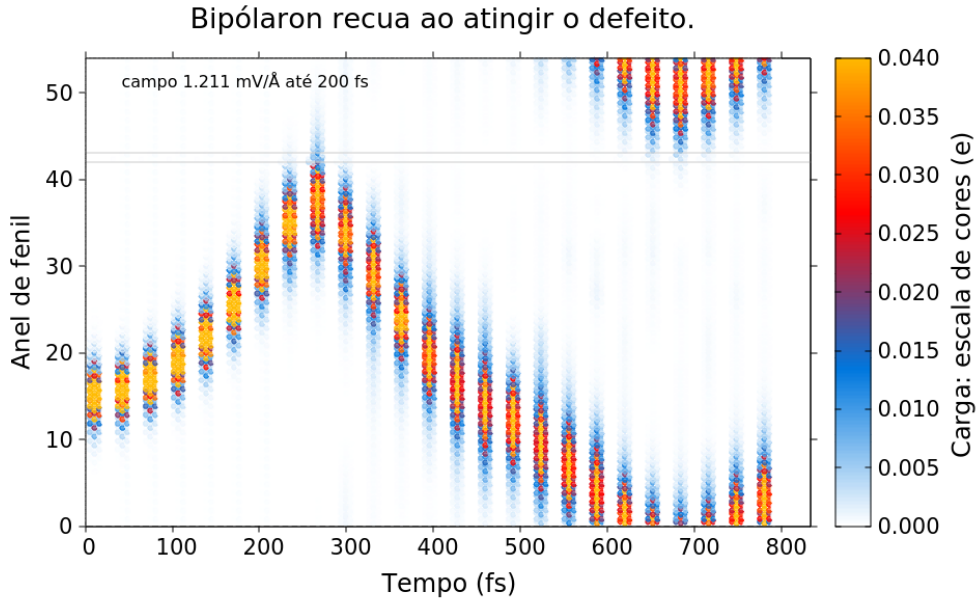


Figura 4.27: Bipólaron colide com defeito e recua, nos dois sentidos.

campo elétrico.

Finalmente, a Figura 4.29, o detalhamento em alguns instantâneos significativos. Aqui podemos observar que, no grumo, as mesmas 3 ligações mais afetadas pela aproximação do pólaron são também as mais afetadas pelo bipólaron, porém mais acentuadamente e com maior antecedência, já em 160 fs — logo após o primeiro instantâneo. As outras ligações do grumo também sofrem variação, ligeira porém maior que com o pólaron, chegando a ser perceptíveis na escala de cores adotada. A distorção na forma da distribuição de carga é mais perceptível neste caso. E também ocorre a diminuição das deformações nos anéis correspondentes ao portador de carga.

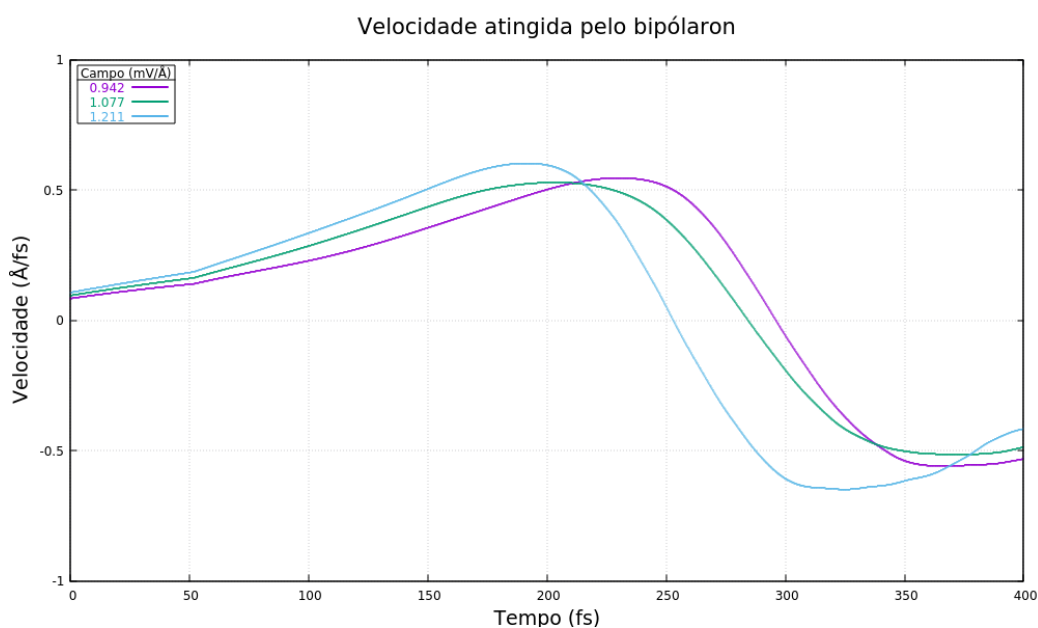


Figura 4.28: Velocidade do bipólaron para três valores do campo elétrico.

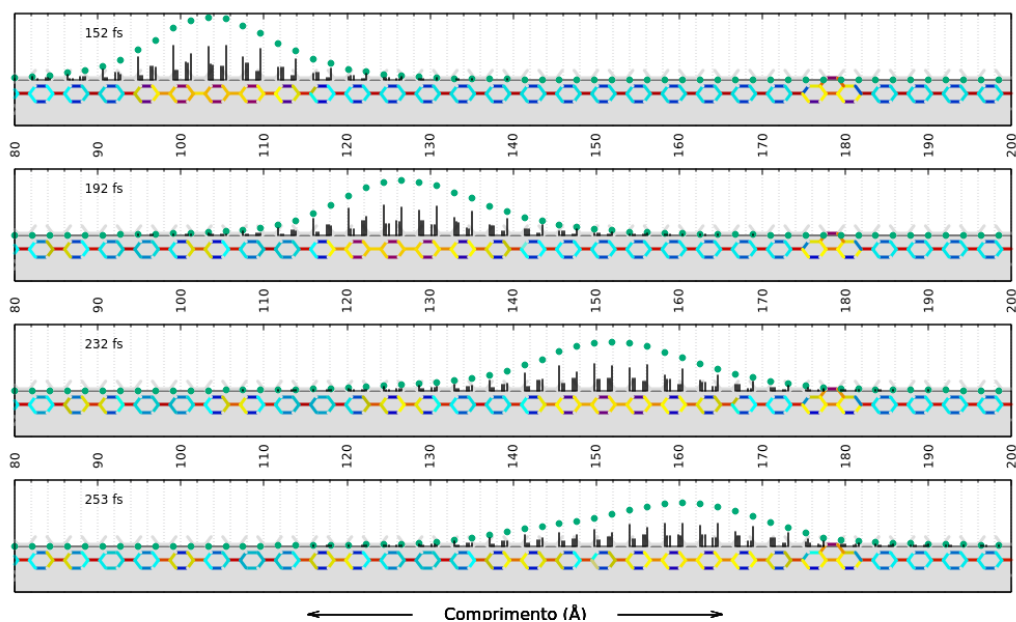


Figura 4.29: Instantâneos do sistema com grupo lateral e bipólaron em instantes próximos ao evento.

Foram construídos, também, sistemas com anéis adicionais dos dois lados, formando um grumo simétrico em relação ao eixo da molécula, conforme a Figura 4.30.

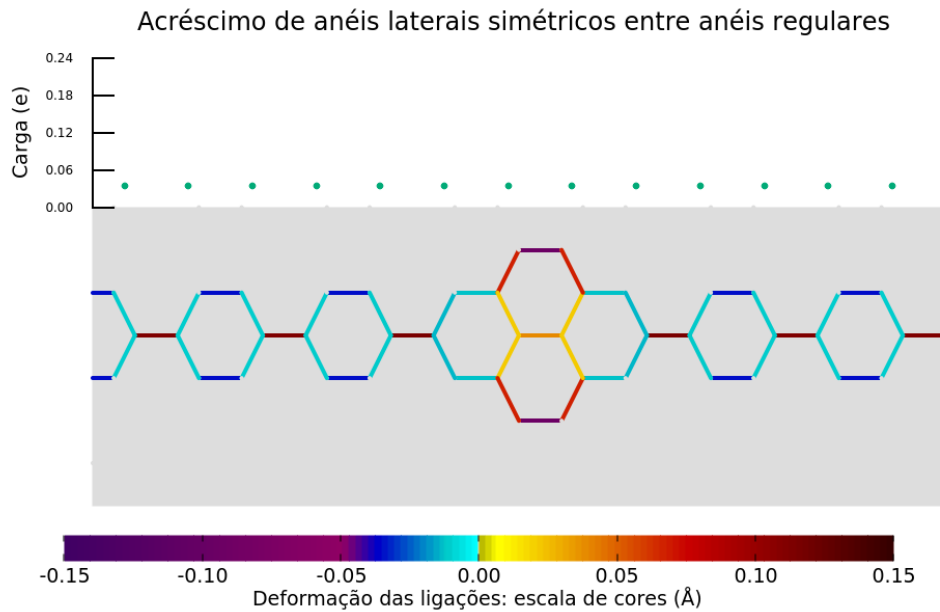


Figura 4.30: Grumo simétrico numa cadeia de PPP, em região descarregada, em $t = 0$.

Os resultados são similares, para pólarons e bipólarons, aos apresentados acima: ambos os portadores são defletidos. A diferença é que a rigidez do grumo é ainda maior e nenhum dos portadores causa variação perceptível nas deformações do grumo. Por outro lado, as distorções na distribuição de carga e no fônon correspondente também ocorrem neste caso. A Figura 4.31 apresenta os instantâneos para o caso do bipolaron. A distorção na forma da distribuição de carga é mais perceptível neste caso. E também ocorre a diminuição das deformações nos anéis correspondentes ao portador de carga.

A deflexão gerada por estes defeitos sugeriu a possibilidade de investigar colisões frontais entre portadores de carga de mesmo sinal que, normalmente,

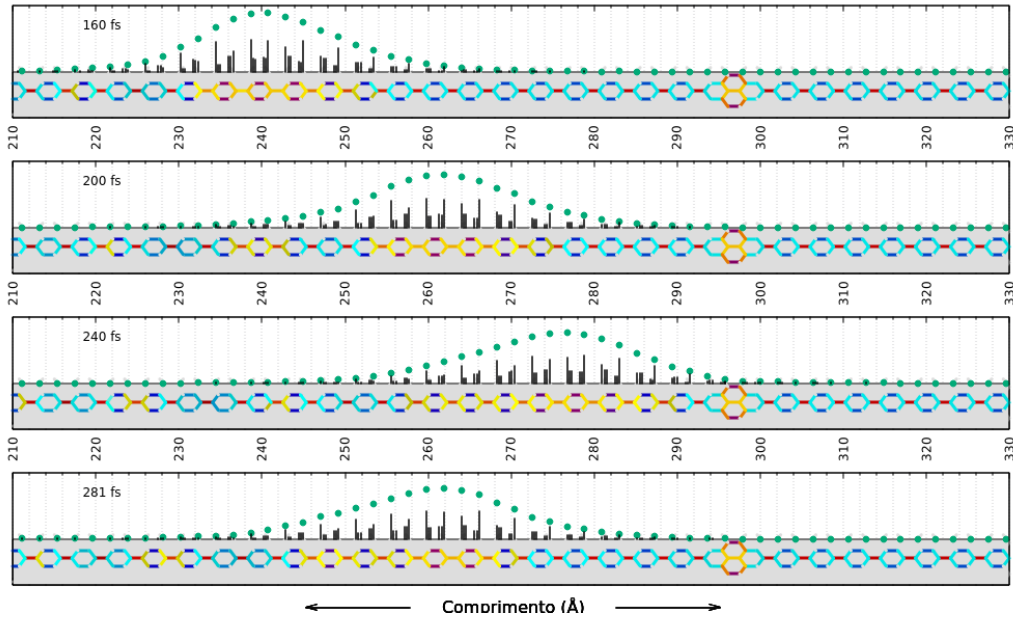


Figura 4.31: Instantâneos do sistema com grumo simétrico e bipólaron em instantes próximos ao evento.

movem-se na mesma direção. Estas investigações são descritas na Seção 4.3

4.2.2 Cadeias com desvio axial — dobras

O sistema com a dobra mais simples, cujas ligações são mapeadas na Figura 4.32 apresenta o mesmo comportamento que os grumos: os portadores de carga têm seu movimento revertido.

A sequência de instantâneos para o caso de um bipólaron é mostrado na Figura 4.33. As distorções nos padrões da quasi-partícula, nas proximidades da dobra, são similares às apresentadas nas proximidades dos grumos. As ligações nos anéis vizinhos à dobra apresentam, inicialmente, um padrão diferente dos outros anéis neutros, mas as diferenças não são tão pronunciadas quanto no caso dos grumos. Mesmo assim, elas parecem completamente refratárias à aproximação da concentração de carga e dos fônons do bipólaron.

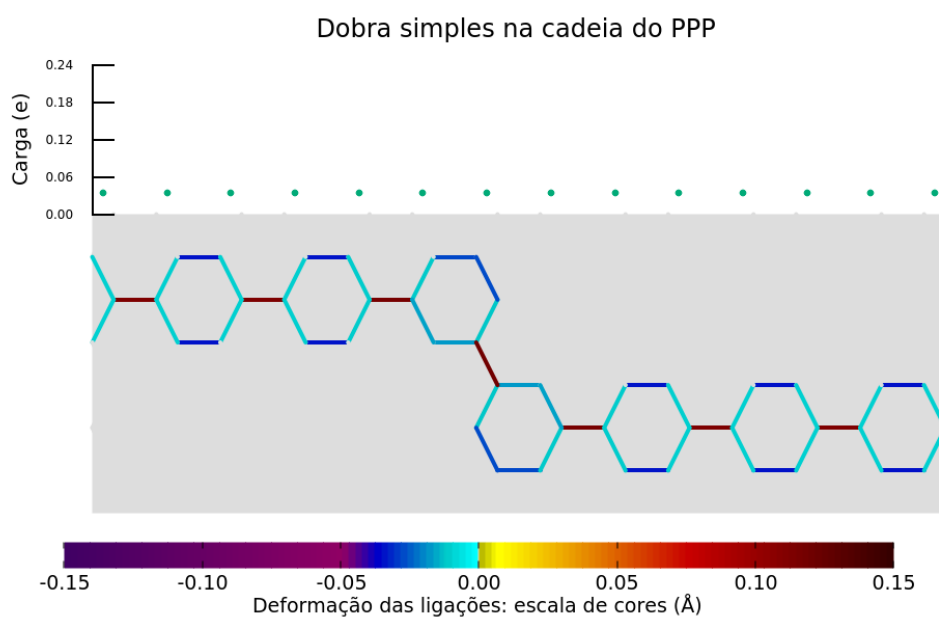


Figura 4.32: Detalhe da dobra simples no eixo da molécula do PPP, em região descarregada e em $t = 0$.

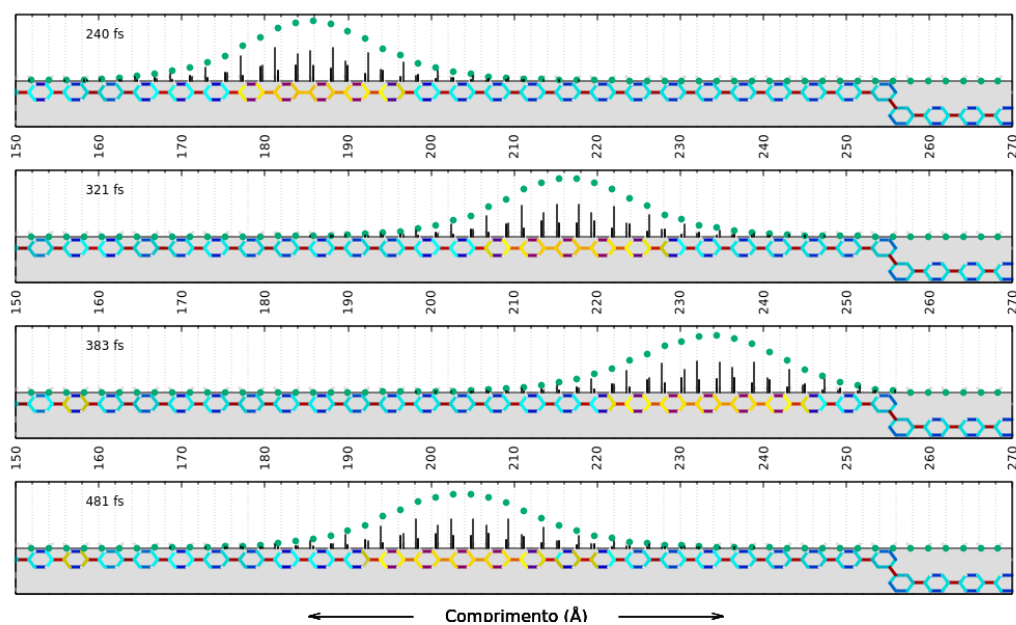


Figura 4.33: Instantâneos do sistema com dobra simples e bipólaron em instantes próximos ao evento.

A segunda dobra simulada foi com um átomo de carbono isolado entre os dois anéis vizinhos da dobra. Este sistema convergiu sempre para um acúmulo da carga na dobra, quaisquer que fossem os valores iniciais da busca da solução autoconsistente na fase estática. E com campos dentro da faixa de valores determinada na primeira fase do trabalho, não foi possível mover a carga.

A Figura 4.34 mostra a região da molécula contendo a dobra em que a carga acumulou. A conformação do sistema é bem diferente daquela que caracteriza o pólaron em situações regulares.

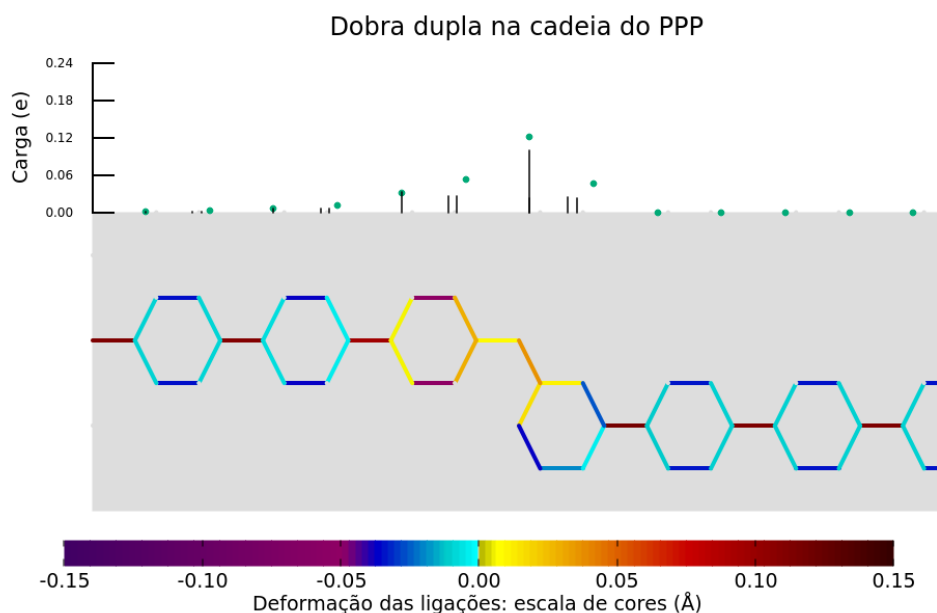


Figura 4.34: Detalhe da dobra dupla no eixo da molécula do PPP, em região carregada e em $t = 0$.

Para efeito de comparação, a Figura 4.35 mostra uma dobra sem carga acumulada. O padrão das ligações é o mesmo da dobra carregada e ocorre um desbalanceamento da carga, havendo sítios com pequena carga positiva e outros com pequena carga negativa, totalizando zero.

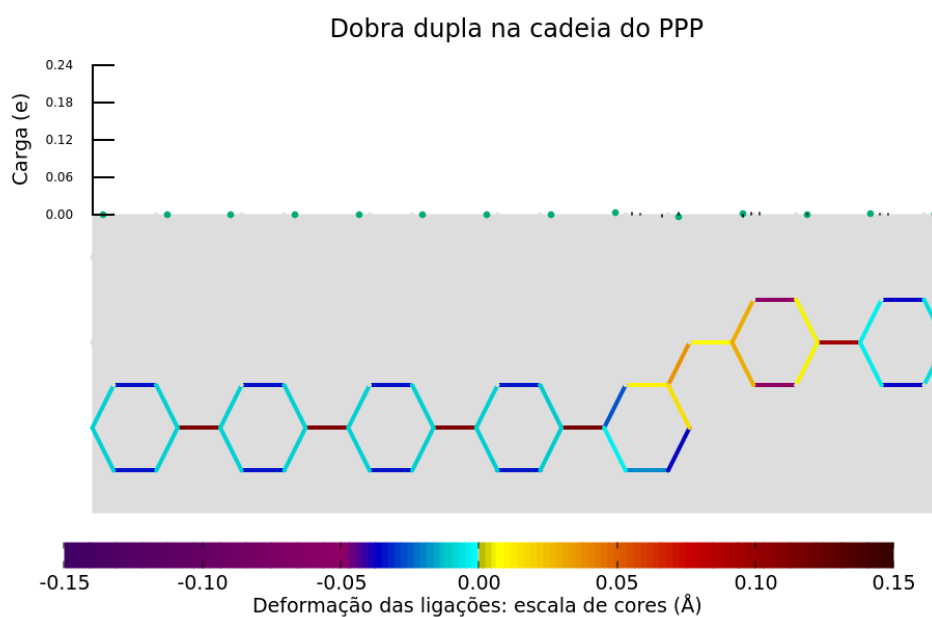


Figura 4.35: Detalhe da dobra dupla no eixo da molécula do PPP, em região descarregada e em $t = 0$.

A dobra tripla na cadeia, correspondendo a dois átomos de carbono entre dois anéis, tem sua estrutura (neutra) mostrada na Figura 4.36. É como se um anel fosse substituído por um par C=C com uma ligação muito encurtada — três vezes mais encurtada que as ligações paraxiais dos anéis descarregados.

Este sistema apresentou um comportamento diferente dos anteriores e mais variado, conforme as condições. O pólaron com velocidades moderadas fica preso na dobra, ao atingi-la, conforme a Figura 4.37.

As ligações na dobra, ao contrário do que ocorre nos sistemas anteriores, são bastante flexíveis e se adaptam à aproximação da carga, como se pode observar na Figura 4.38. Quando a carga se concentra no defeito, as deformações assumem um padrão parecido com o fônon usual associado ao pólaron, mas dividido ao meio, em duas partes ligadas pela ligação C=C que

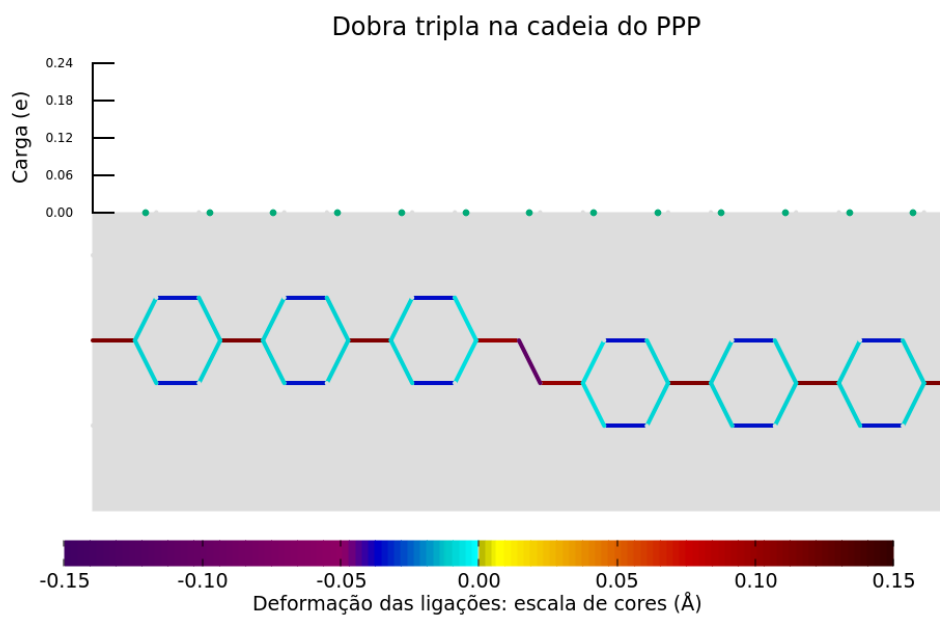


Figura 4.36: Detalhe da dobra tripla no eixo da molécula do PPP, em região descarregada e em $t = 0$.

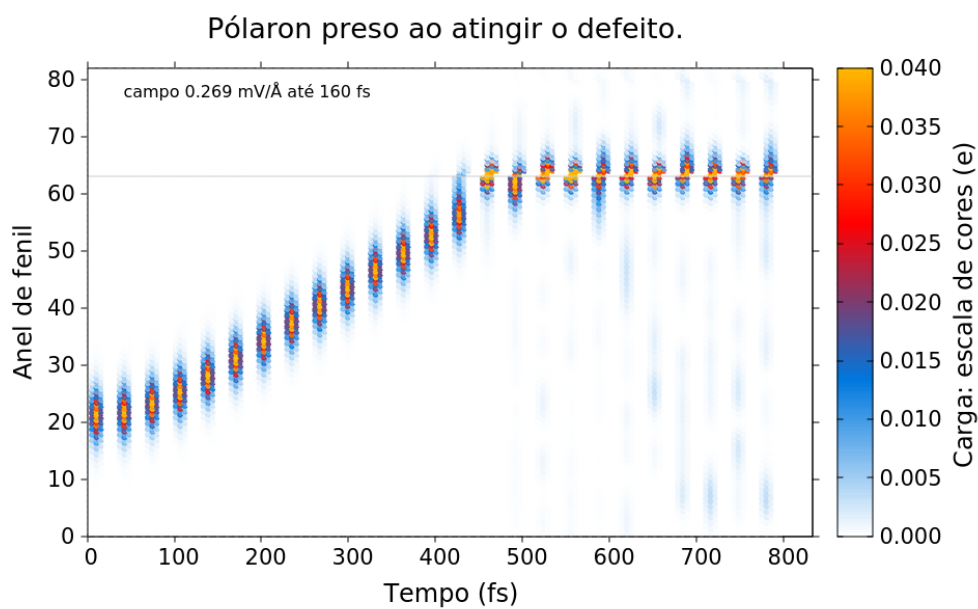


Figura 4.37: Pólaron atinge a dobra e é aprisionado.

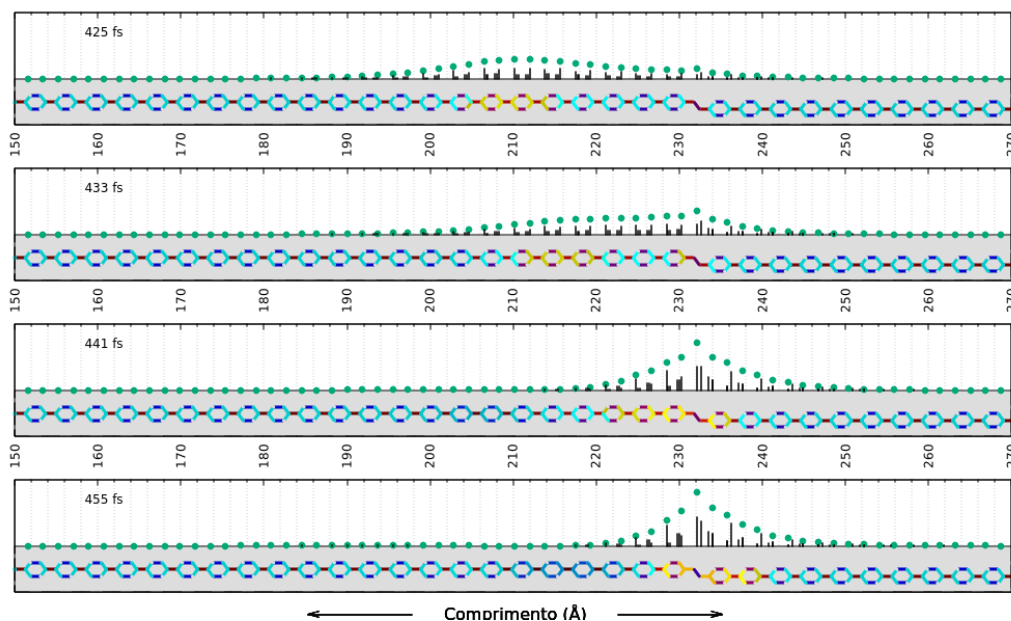


Figura 4.38: Instantâneos do sistema com dobra tripla e pólaron em instantes próximos ao evento.

constitui a dobra. Neste momento a concentração de carga toma a forma de um pico agudo, ao invés da forma suave da gaussiana. A formação desse pico pode ser observada desde o início da aproximação, como mostram os dois primeiros instantâneos desta série.

Devido à flexibilidade da rede nesta conformação, tanto a deformação da ligação C=C central quanto o padrão da densidade de carga ficam oscilando. A densidade de carga oscila, de maneira irregular, entre o pico agudo e a forma de sino característica da gaussiana com um pequeno pico que cresce e se torna o pico agudo em seguida. Um ciclo deste é mostrado na sequência de instantâneos da Figura 4.39.

No caso do campo um pouco mais forte, ou seja, maior velocidade de aproximação, a coesão da densidade de carga é perdida. Uma parte da carga fica concentrada na dobra, oscilando entre pico agudo e curva gaussiana,

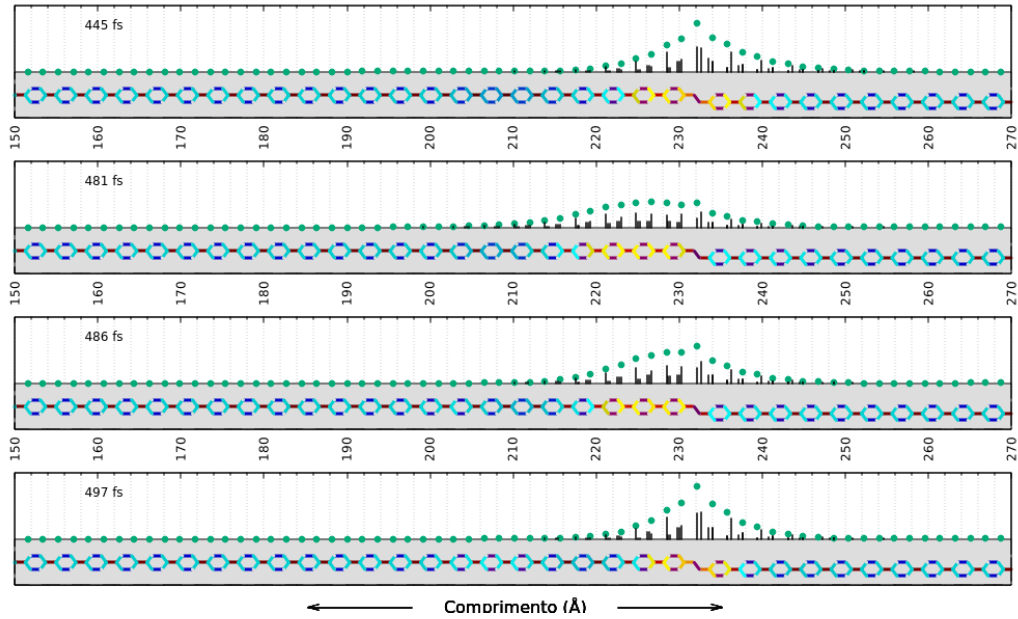


Figura 4.39: Instantâneos do sistema com dobra tripla e pólaron preso com forma oscilante.

enquanto outra parte, correspondente a aproximadamente metade da carga de um elétron é defletida, seguindo o movimento usual de um pólaron, com uma forma mais larga, porém associada aos fônons. As Figuras 4.40 e 4.41 ilustram a situação.

O bipólaron se comporta da mesma maneira que o pólaron, para velocidades intermediárias, mas para velocidades altas ele é inteiramente refletido, embora com alta instabilidade na forma. Um pequeno pico começa a se formar, na dobra, durante a aproximação, mas depois a carga se reagrupa na quasi-partícula que recua. A segunda reversão de velocidade, em torno de 430 fs na Figura 4.42, deve-se ao mesmo efeito na segunda dobra tripla implementada no sistema para fechar as condições de contorno periódicas. Observe que o módulo da velocidade é, aproximadamente, mantido.

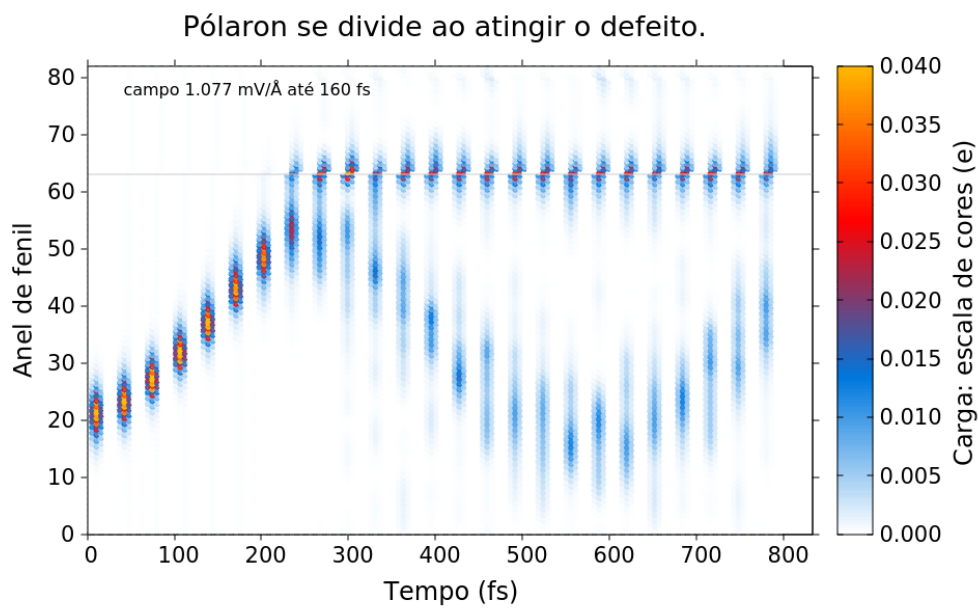


Figura 4.40: Pólaron em sistema com dobra tripla e alta velocidade inicial.

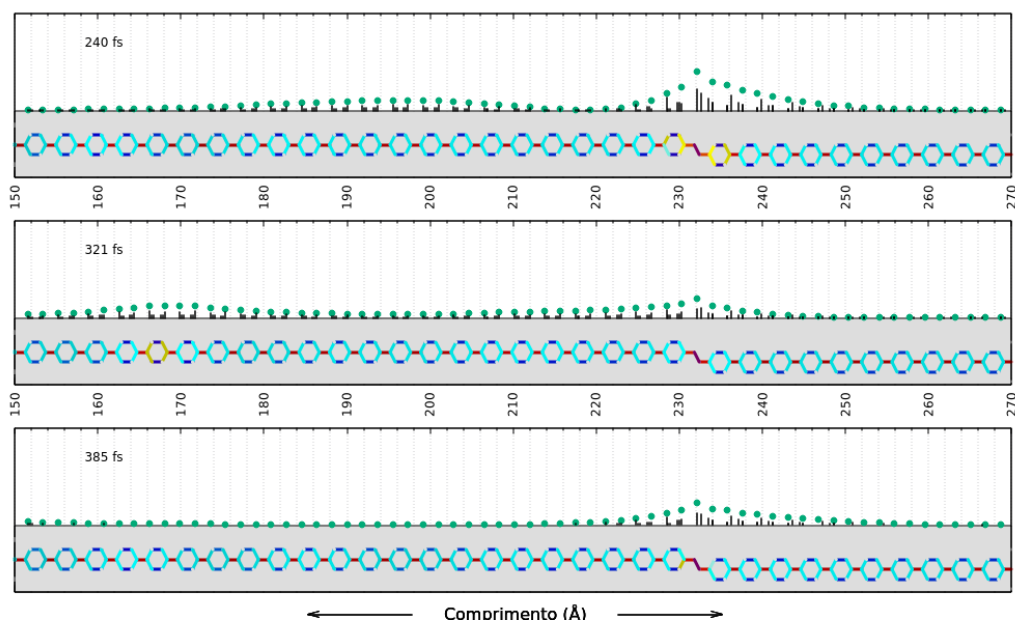


Figura 4.41: Instantâneos posteriores ao evento, no sistema com dobra tripla e pólaron com alta velocidade inicial.

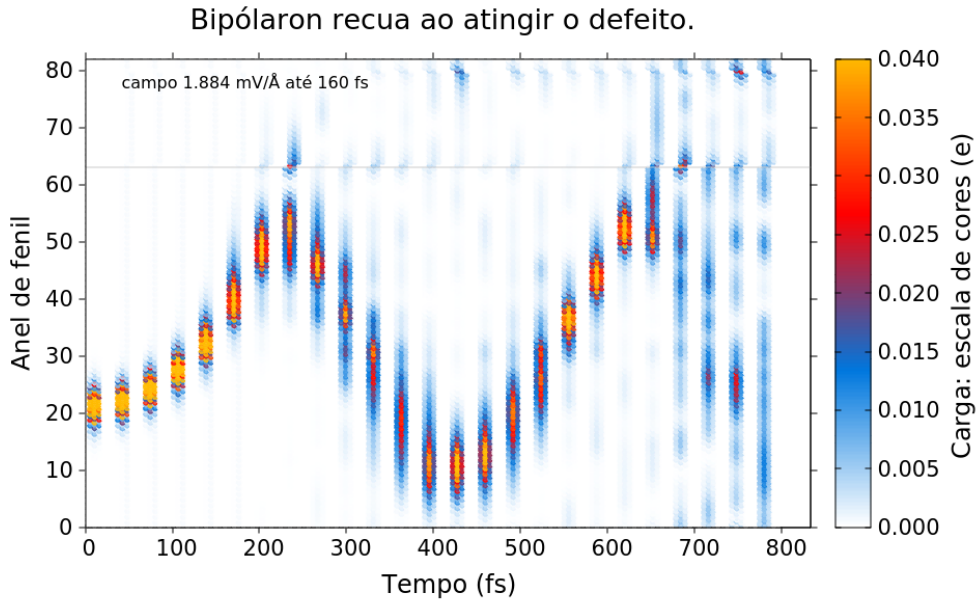


Figura 4.42: Bipólaron recua em sistema com dobra tripla e alta velocidade.

4.3 Espalhamento de partículas de mesmo sinal

O cenário de colisão com recuo (inversão do momento linear) decorrente do estudo do comportamento dos portadores de carga diante de anomalias estruturais na molécula ensejou mais um estudo, envolvendo colisões frontais entre portadores de carga de mesmo sinal, às quais foram acrescentadas também colisões traseiras, de pólarons em bipólarons, ambos de mesmo sinal.

De maneira geral, a colisão entre dois portadores com cargas de mesmo sinal assemelha-se à colisão de partículas clássicas carregadas, com recuo e conservação de momento linear. As Figuras 4.43, 4.44 and 4.45 apresentam exemplos das diferentes condições que foram simuladas, em cadeias de PPP, e que correspondem este comportamento. No primeiro caso, o campo elétrico foi aplicado por 160 fs e nos outros dois, por 200 fs. Em todos os casos, as

colisões ocorreram depois desse tempo.

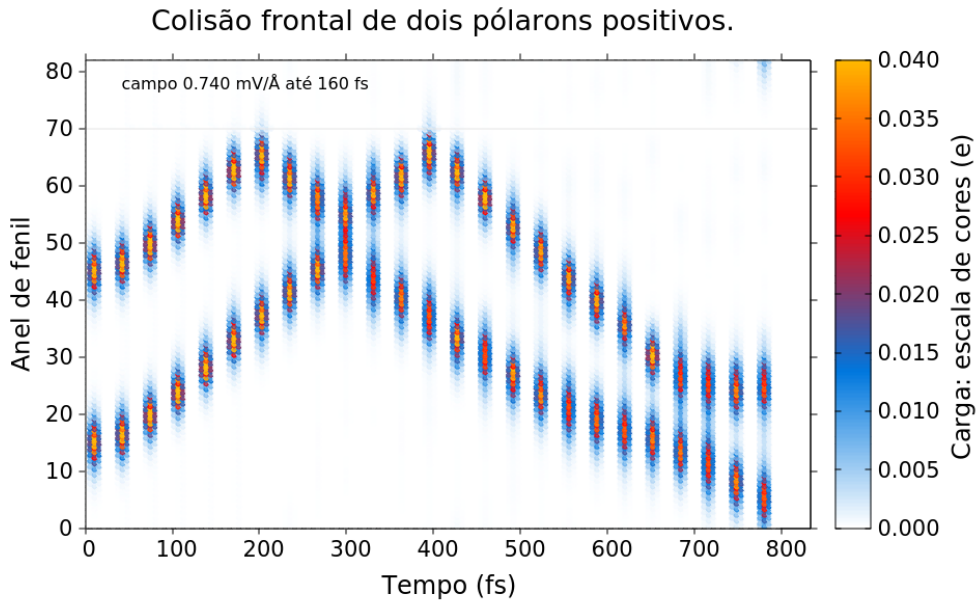


Figura 4.43: Colisão frontal de dois pólarons, em torno de 300 fs. A linha cinza indica a posição da anomalia usada para defletir o primeiro pólon.

Na Figura 4.43, dois pólarons de mesmo spin são acelerados e um deles ricocheteia na anomalia, cuja posição é indicada pela linha cinza. Então, por volta de 300 fs, eles colidem e ambos recuam.

Nas outras duas figuras, o bipólaron é a região de cor laranja mais intensa, e a outra é o pólon. Não há anomalia na rede. Nestas figuras, estão empilhadas 3 cópias do sistema, para facilitar a visualização de eventos nas imediações do contorno periódico. O bipólaron, mais massivo, é atingido por trás (em relação ao seu movimento) pelo pólon.

A diferença entre estes dois casos é o regime de velocidade [33, 34] do bipólaron, que é subsônico no primeiro e supersônico no segundo, devido ao campo elétrico mais intenso. O pólon é supersônico em ambos. De qualquer forma, o comportamento é o mesmo: após a colisão, o pólon

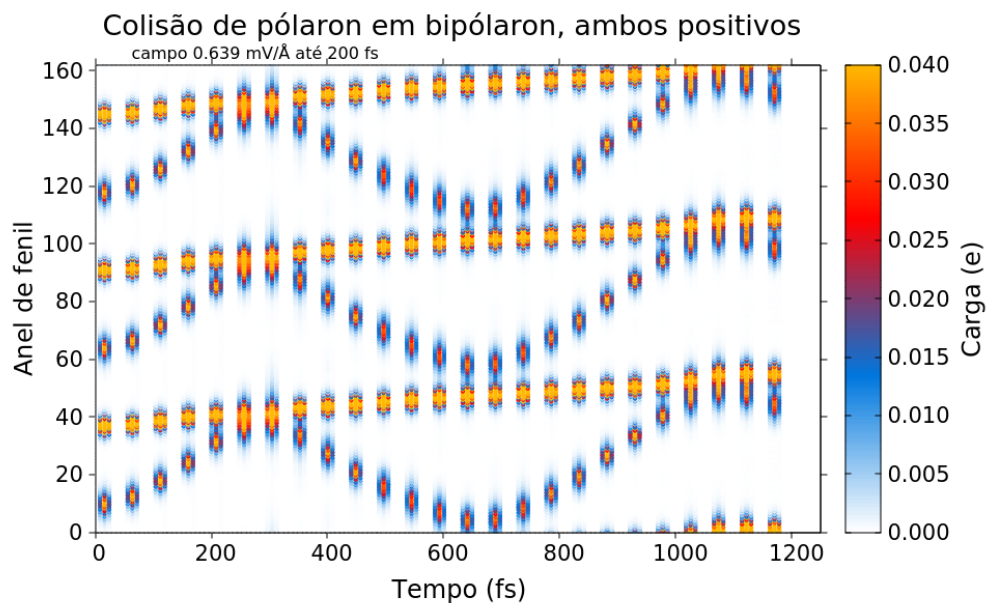


Figura 4.44: Colisões de um pólaron contra um bipólaron lento, em torno de 250 fs, 650 fs e 1100 fs.

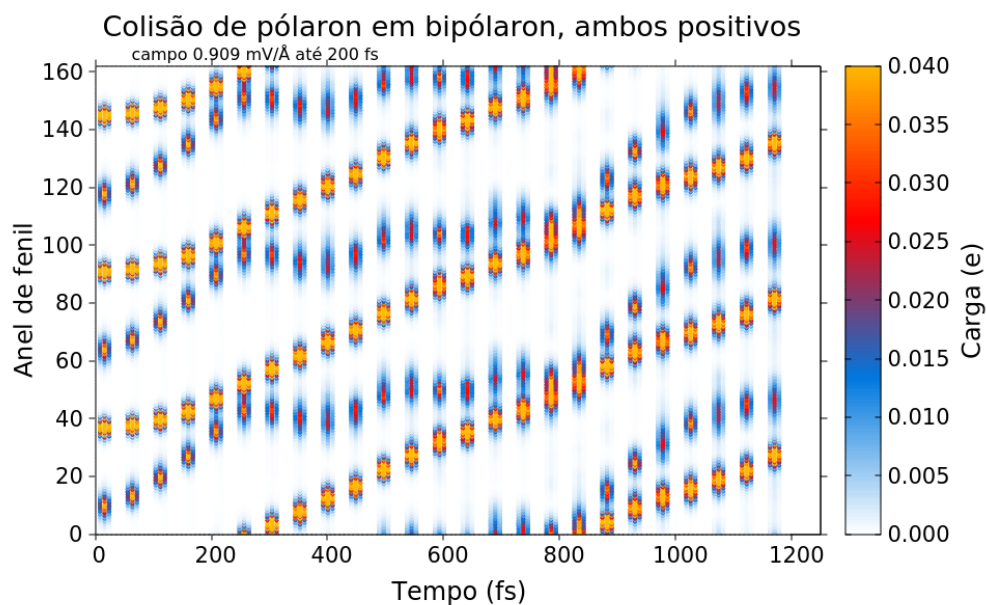


Figura 4.45: Colisões de um pólaron contra um bipólaron rápido, em torno de 250 fs e 800 fs.

recua e o bipólaron segue adiante. O pólaron, com movimento revertido, acaba colidindo frontalmente com um bipólaron (na simulação, é o mesmo bipólaron, que deu a volta no contorno periódico). O movimento errático do pólaron, que pode ser observado entre as duas colisões no segundo destes casos, é devido à interação com os fônons que tem efeito mais pronunciado em quasi-partículas de baixa velocidade. Cenários análogos no *cis*-PA dão resultados semelhantes.

Há situações, entretanto, em que o pólaron atravessa o bipólaron, como no caso da Figura 4.46. Isto acontece apenas na cadeia de PPP, não na de *cis*-PA.

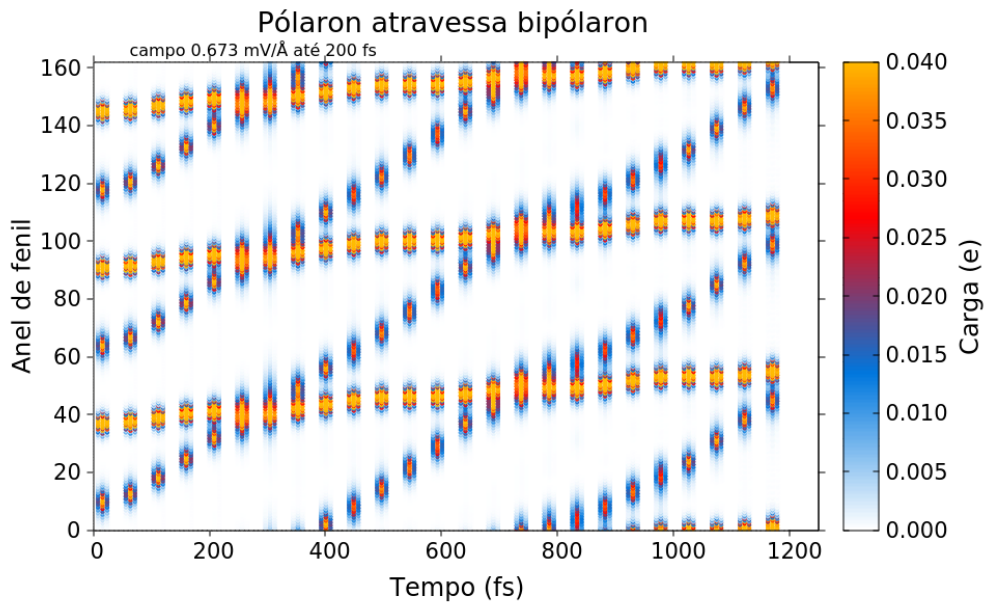


Figura 4.46: Um pólaron atravessa um bipólaron duas vezes — entre 250 e 300 fs e, novamente, entre 700 e 800 fs.

Uma visão mais detalhada é oferecida na Figura 4.47, que mostra cinco instantes do sistema: aproximação, fusão, combinação instável, ejeção e afastamento.

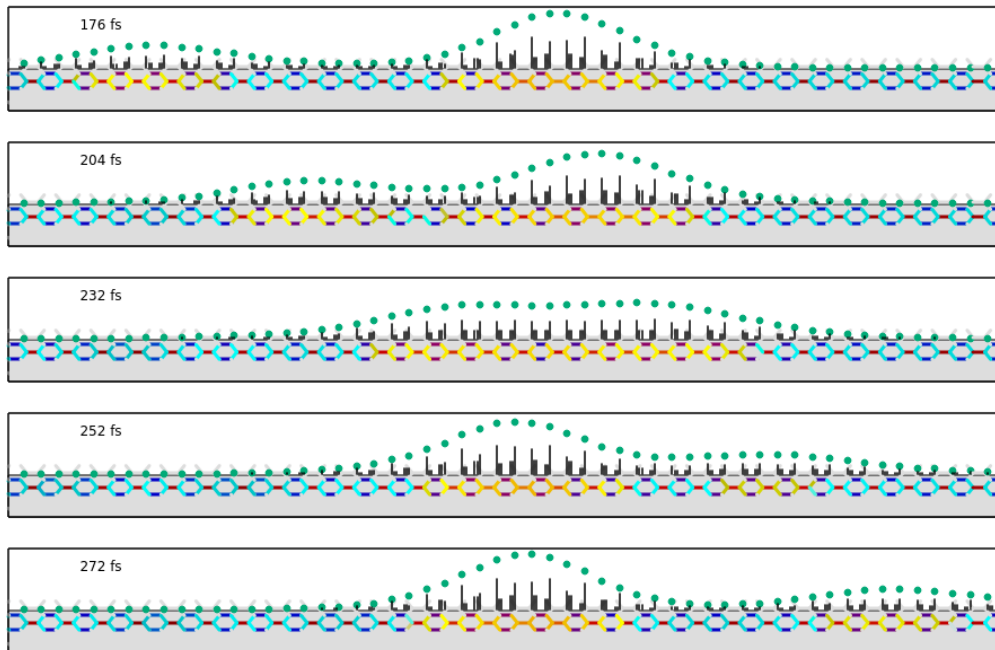


Figura 4.47: Visão detalhada da ultrapassagem em cinco instantâneos.

Este fenômeno depende de dois fatores combinados: a razão entre as velocidades de cada quasi-partícula deve estar numa determinada faixa e os limites desta faixa dependem de o campo elétrico estar ativo ou não. A Figura 4.48 representa com pontos vermelhos as condições em que ocorre a ultrapassagem e, com pontos pretos, aquelas em que há colisão, agrupando as variações do segundo fator (estado do campo) da seguinte forma. Nas partes (a) e (b), o campo elétrico é desligado em 200 fs, durante a aproximação — compare com a Figura 4.47 (a diferença entre os dois casos é apenas uma pequena variação no intervalo de ativação e desativação do campo elétrico, devida a diferentes tempos totais de simulação — o impulso dado às partículas é praticamente o mesmo). Na parte (c), o campo é desligado em 160 fs, bem antes que a interação se torne significativa. Na parte (d), o campo é mantido ligado durante todo o evento de interesse, até

320 fs. O primeiro fator mencionado, a razão entre as velocidades (relativas à molécula parada), é representado no eixo vertical. As velocidades foram medidas, para determinação desta razão, no instante de máxima velocidade relativa de aproximação, antes que as interações entre as quasi-partículas invertesse sua taxa de variação, isto é, antes que as interações começassem a frear a aproximação.

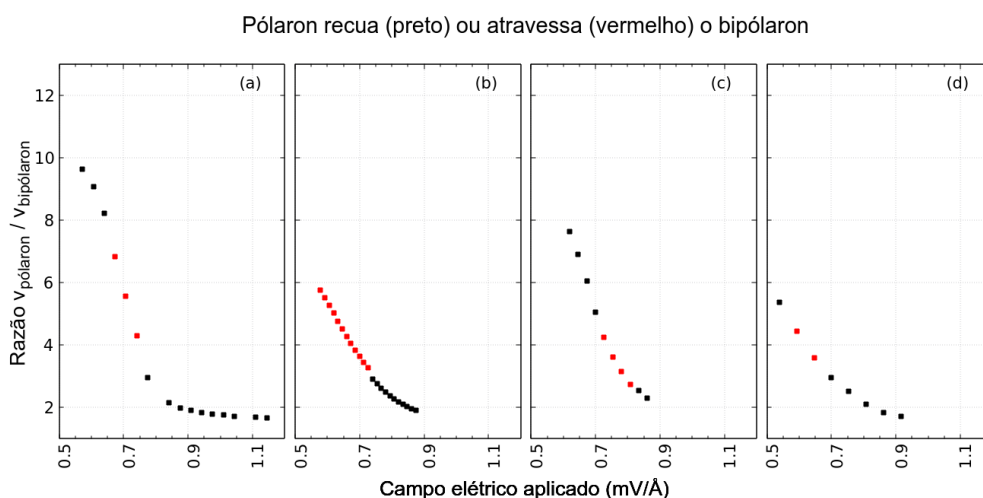


Figura 4.48: Condições para ocorrência da ultrapassagem: correlação entre campo elétrico aplicado e razão entre as velocidades das quasi-partículas no instante da aproximação. Pontos vermelhos indicam ultrapassagem; pontos pretos indicam colisão com recuo. O campo elétrico é desligado em 200 fs, nas partes (a) e (b); em 160 fs na parte (c) e em 320 fs na parte (d). As aproximações ocorrem por volta de 200 fs.

Nos dois primeiros cenários ((a) e (b) — quase idênticos, conforme descrito), a ultrapassagem ocorre quando o pólaron está entre 3 e 7 vezes mais rápido que o bipólaron; no terceiro (parte (c)), quando o pólaron está entre 2,7 e 4,5 vezes mais rápido; e no quarto (parte (d)), quando o pólaron está entre 3,5 e 4,5 vezes mais rápido. Na molécula de *cis*-PA, as velocidades

das quasi-partículas nunca atingem valores que guardem estas relações e a transmissão nunca ocorre.

A velocidade relativa de aproximação foi examinada como possível determinante do evento, mas não mostrou-se totalmente seletiva — há casos de ultrapassagem e outros de colisão em que a velocidade relativa é a mesma.

4.3.1 Razão entre as massas efetivas

O cenário de colisões com conservação de momento linear, com o campo elétrico já desligado, permitiu uma medida da razão entre as massas efetivas do pólaron e do bipólaron, confirmando as medidas anteriores.

A Figura 4.49 mostra o valor calculado desta razão para diversos valores de campo elétrico usados para acelerar os portadores de carga antes da colisão. O valor médio é de 11,6, indicado pela linha vermelha. Entretanto, para campos de até $0,820 \text{ mV/\AA}$, a razão é aproximadamente constante, em torno de 10, e apresenta tendência de crescimento para campos maiores, devido à mudança de regime de velocidades para o pólaron.

Os pontos mais distantes desta tendência são devidos, provavelmente, à imprecisão na determinação das velocidades de cada quasi-partícula, que têm movimentos erráticos por causa da interação com os fônons.

Aqui também foram usadas expressões clássicas e relativísticas para o momento linear, sem diferenças significativas.

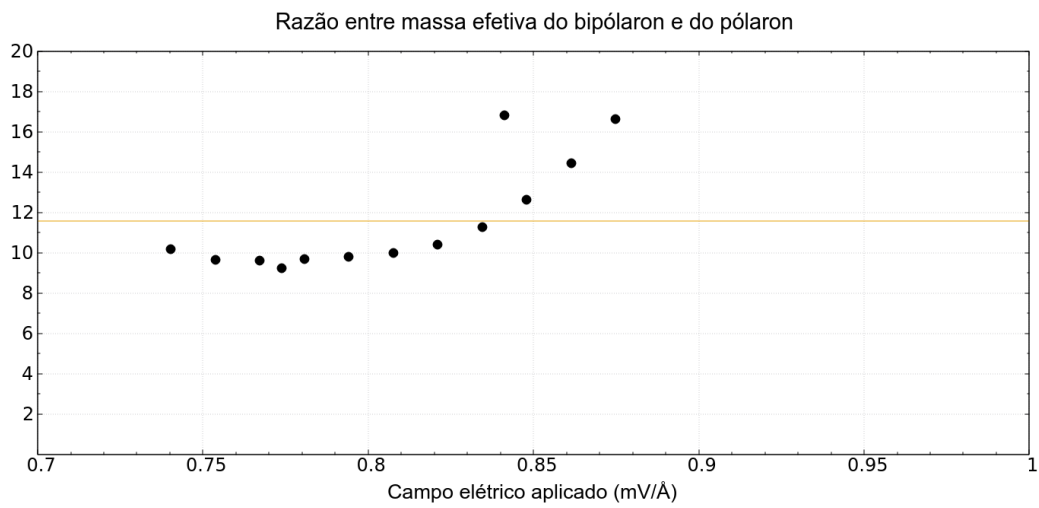


Figura 4.49: Razão entre as massas efetivas do bipólaron e do pólaron, em cenários de colisão no PPP, com campo elétrico desligado. A linha vermelha é o valor médio.

Capítulo 5

Conclusão

A dinâmica de portadores de carga — pólarons e bipólarons — no poliparafenileno (PPP) e em moléculas modificadas deste polímero foi investigada com a utilização de um modelo bidimensional desenvolvido a partir do modelo de Su-Schrieffer-Heeger (SSH), originalmente construído para modelar unidimensionalmente os portadores de carga em moléculas de *trans*-poliacetileno. Os portadores de carga são estados coletivos compostos pela distribuição da densidade de carga do sistema eletrônico entre os sítios e uma correspondente deformação na cadeia do polímero em relação à sua conformação quando eletricamente neutra.

O modelo original é um Hamiltoniano que inclui um termo do tipo *tight-binding*, que considera os elétrons π do sistema, um termo para a energia cinética dos átomos, que se movem em pequenos deslocamentos em torno de suas posições em uma distribuição uniforme, e um termo para a energia potencial da rede, correspondente às deformações das ligações σ entre os átomos quando assumem suas posições de equilíbrio e quando delas se deslocam. A estes, são acrescentados termos de Hubbard para incluir os efeitos das interações entre os elétrons π num mesmo sítio e de sítios imediatamente

vizinhos na cadeia. Não foram utilizados termos correspondentes à interação entre elétrons mais distantes nem aos efeitos da temperatura.

O caráter bidimensional do modelo é introduzido nos termos que envolvem as coordenadas espaciais e suas derivadas temporais. Com isso, sistemas bidimensionais como folhas de grafeno, nanofitas de grafeno e polímeros com simetria planar podem ser tratados.

A evolução do sistema é tratada em duas partes. A dinâmica do sistema eletrônico é desenvolvida a partir da equação de Schrödinger dependente do tempo aplicada ao Hamiltoniano, que é transformado em forma computável, pela aplicação do método Hartree-Fock para sistemas de muitas partículas. A dinâmica da rede é calculada utilizando-se a equação de Euler-Lagrange sobre o valor esperado da Lagrangiana construída a partir dos mesmos termos do Hamiltoniano. As duas dinâmicas são desenvolvidas simultaneamente, de modo que seus efeitos mútuos estejam sempre em sincronia.

A condição inicial da evolução temporal é obtida a partir de procedimento semelhante, mas utilizando a equação de Schrödinger independente do tempo e a equação de Euler-Lagrange com o tempo fixo em $t = 0$ e os átomos parados. O sistema de equações resultante é um sistema do tipo autoconsistente, em que parte-se de uma solução aproximada e aproximações mais precisas são sucessivamente calculadas até a precisão estipulada.

A análise dos resultados é feita sobre as posições dos átomos, as densidades de carga e de spin resultantes da ocupação dos orbitais moleculares, descritos como combinação linear dos orbitais atômicos, e os níveis de energia eletrônicos, informações registradas a intervalos de tempo regulares.

Utilizando este protocolo, foram simulados sistemas compostos por uma única cadeia do polímero PPP e, para efeito de comparação, também sistemas compostos por uma única cadeia do polímero *cis*-poliacetileno (PA),

que é morfológicamente bastante semelhante. As variações destes sistemas consistiram na retirada de um, dois ou três elétrons, em combinações variadas de spin, para produção de um pólaron, dois pólarons, um bipólaron ou um pólaron e um bipólaron. Características do transporte de carga nestas cadeias foram obtidas em nível microscópico.

Os valores obtidos para a mobilidade dos portadores de carga no PPP, entre 250 e 450 $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ para ambos os portadores, são coerentes com os valores conhecidos para materiais similares. Além disso, percebe-se que há diferentes regimes de mobilidade destes portadores. Aqui, foram determinados valores mínimos do campo elétrico para atingir a velocidade de saturação, de 0,538 $\text{mV}/\text{Å}$ para o pólaron e 0,673 $\text{mV}/\text{Å}$ para o bipólaron, e estimativas do tempo de duração dos portadores como entidades estáveis para campos mais intensos que aqueles — de algumas dezenas a poucas centenas de femtossegundos.

A importância dos fônons e de sua interação com o sistema eletrônico nos fenômenos investigados indicam que a inclusão da temperatura pode alterar sensivelmente estes resultados, abrindo a perspectiva de continuidade deste projeto de pesquisa.

Os regimes para campos com intensidade intermediária e baixa, ambos apresentando maior tempo de estabilidade dos portadores, têm características diferentes do regime de saturação que podem ser úteis para a compreensão do fenômeno de transporte e podem ter aplicações tecnológicas ou científicas específicas. Assim, também devem ser alvo da continuidade do projeto.

A massa efetiva das quasi-partículas no PPP foi determinada em 3,5 a 5 vezes a massa de repouso do elétron livre (m_e) para o pólaron e bastante variável para o bipólaron, de 13 a 35 m_e , conforme a intensidade do campo

aplicado e a densidade de portadores na cadeia.

Em seguida, foram estudadas outras variações dos sistemas baseados no PPP, geradas pela introdução de duas categorias de defeitos topológicos na cadeia do polímero: criação de anéis laterais adicionais e dobras no eixo central da cadeia.

Os resultados destas investigações apontam para a inviabilização destas moléculas alteradas como semicondutores: os portadores de carga não ultrapassam estes defeitos, nas condições simuladas.

Isto não exclui a possibilidade de que outros tipos de defeitos e variações na estrutura da molécula possam oferecer resultados diferentes. Também aqui é possível que a consideração da temperatura altere os resultados obtidos.

A terceira frente de investigação foi o espalhamento de portadores de carga em cadeias do PPP. Nesta parte, um dos defeitos estudados anteriormente foi utilizado como instrumento para gerar a situação de colisão frontal entre portadores de carga de mesmo sinal que, via de regra, estariam se movendo na mesma direção.

De maneira geral, os portadores espalham da mesma forma que partículas clássicas em colisões. Entretanto, há condições referentes às velocidades envolvidas que resultam num evento de cruzamento, em que as quasi-partículas se atravessam e prosseguem nos movimentos que tinham antes do encontro.

O cenário de colisão com recuo foi explorado para avaliação da razão entre as massas efetivas do bipólaron para o pólaron, indicando um fator de 10 vezes maior, coerente com os resultados anteriores, se considerarmos a parte superior da faixa de variação observada.

Além dos efeitos da temperatura, outra variação que não foi sistematicamente estudada foi a das interações elétron–elétron. Algumas simulações preliminares indicam que as condições exatas deste último efeito, da travessia


de um portador por outro, podem ser diferentes, conforme a intensidade das interações elétron–elétron sejam outras que não as utilizadas na investigação realizada. Assim, possivelmente, também pode haver diferença nos resultados relativos à presença de defeitos na cadeia, em função destes parâmetros.

Paralelamente ao estudo da Física envolvida nos fenômenos e sistemas estudados, algum tempo foi investido na implementação da solução computacional da equação de Schrödinger dependente do tempo pelo método de Runge-Kutta, ao invés do operador de propagação temporal, que exige a diagonalização do Hamiltoniano a cada passo de tempo. Este esforço não chegou a ser realizado sobre o sistema bidimensional, mas apenas sobre o unidimensional, onde se mostrou frutífero. A diferença de tempo de computação é crescente, em favor da solução por Runge-Kutta, com o tamanho do sistema, o que favorecerá a investigação sobre sistemas maiores, às vezes necessários para minimizar os efeitos da circularidade dos sistemas sob condições de contorno periódicas. Assim, este esforço deve ser retomado em breve.

Apêndice A

Artigo publicado (2017)

Polaron and bipolaron stability on paraphenylene polymers

Maurício Bellissimo Falleiros^{1,2}  · Geraldo Magela e Silva²

Received: 15 October 2016 / Accepted: 9 January 2017 / Published online: 6 February 2017
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

Abstract Polyparaphenylene is the prototypical conjugated polymer containing phenyl rings and its properties are good references for a family of derived polymers. We investigate the structure, stability, and dynamics of polarons and bipolarons in polyparaphenylene chains under an applied electric field. To do this, we use a bidimensional SSH Hamiltonian model with the Hubbard extension, i.e., with local and nearest-neighbor Coulomb interaction, which has been designed to work with general hexagonal lattices, from which polyparaphenylene can be seen as a prominent case. Using the time-dependent Hartree–Fock approximation, we calculate the structural characteristics, the maximum field strength, supported before polarons and bipolarons gets unstable, and the maximum velocity achieved by these charge carriers. We obtained the polaron and bipolaron terminal velocity to be 0.51 Å/fs and 1.15 Å/fs, respectively. The maximum field strength determined by our calculations is 0.54 mV/Å and 0.80 mV/Å, respectively. Our results are in good agreement with other theoretical methods and experiments.

Keywords Semiconducting polymers · Polyparaphenylene · Polaron stability · Dynamics

This paper belongs to Topical Collection VI Symposium on Electronic Structure and Molecular Dynamics – VI SeedMol

✉ Maurício Bellissimo Falleiros
mauricio.falleiros@ueg.br

¹ State University of Goiás, Anápolis 75.132-903, Brazil

² Institute of Physics, University of Brasília, Brasília 70.919-970, Brazil

Introduction

Conducting polymers have been proposed as promising new materials for a wide range of technological applications, including molecular electronics [1], organic photovoltaics [2] and organic tissue substitution and biosensors [3]. The most developed, by now, are rechargeable batteries [4], solar cells [5], organic light-emitting diodes (OLED) [6] and organic field-effect transistors (OFET) [7]. A remarkable advantage of their use is their environmental benignness and sustainability. Of these polymers, polyparaphenylene (PPP) is a strong candidate for batteries [4, 8] because of its possibility of being doped with both electron donors and acceptors, with potentially high capacity of reduction and oxidation, allowing for cathodes and anodes.

The electrical conduction in polymers is based on polarons and bipolarons [9, 10]. A polaron is an entity characterized by both a peak in an otherwise uniform charge distribution and the deformation of the otherwise regular lattice in which it resides. The charge distribution corresponds to a system with one electron in excess or lack. The bipolaron is a similar entity but with a double electric imbalance sharing the same lattice deformation, which can be energetically favorable in relation to a configuration of two polarons with their respective deformations some distance apart.

One can say that the charge concentration induces the deformation as much as one can say that the deformation traps the charge. It can be created through the introduction of a charge carrier in the chain of a conjugated polymer, so the first causal relation is more usual in this context, and it can be done by doping, photo-ionization, photo-excitation, mechanical stress and even chance, in the case of systems with degenerate ground state.

It happens that systems like that, of polymer lattices and electrons, would be intractable as a many-body problem.

Since the polaron behaves as it were a charged particle moving under the force exerted by an external electric field with some inertial mass and subject to the potential provided by the lattice, it is called a quasi-particle. Drude and Sommerfeld [11] presented a description of the problem that is even more general than this, including other types of quasi-particles that appear in many molecular systems. The Su-Schrieffer-Heeger model [12] in the context of conjugated polymers has been successfully adopted and extended to deal with the various physical properties of these systems.

In particular, this model and its extensions are well suited to the study of dynamics of charge transport in systems of much greater sizes than those that can be simulated with well-established software such as DFT. Our group and a few others [13–16] have been working with this approach to deal with the dynamics of polarons and bipolarons in graphene sheets and nanoribbons, organic molecular crystals, and polymers.

From the experimental point of view, one of the major concerns in this field is the characterization of electric, electronic, and optical properties of each material in this class. On the other hand, the understanding of the physics

underlying the phenomenon is fundamental for an effective research of materials and applications. The coincidence of theoretic and experimental results reinforces the theoretical model and methods and allow for its other previsions to be experimentally pursued.

This work is organized as follows: in “**Model and method**” we present the model used to simulate the charge carrier dynamics in the PPP chain; Section “**Results and discussion**” contains our results as well as their analysis; we summarize our findings in “**Conclusions**”.

Model and method

We aim to describe the charge and spin densities of the electronic system of one chain of the polymer and the deformation of its lattice, in terms of bond length variation. These two, combined, define a polaron—or bipolaron, if doubly charged.

To do so, we adopt as a model an SSH Hamiltonian with the Hubbard extension, i.e., with both local (intra-site) and nearest-neighbor Coulomb interaction, and with a factor representing the applied electrical field [13]:

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{1}{2} \sum_i \frac{p_i^2}{M} + \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} K(y_{i,j})^2 \\
 & - \sum_{\langle i,j \rangle, s} \left[e^{-i\gamma A_{i,j}} (t_0 - \alpha y_{i,j}) C_{i,s}^\dagger C_{j,s} + e^{i\gamma A_{i,j}} (t_0 - \alpha y_{i,j}) C_{j,s}^\dagger C_{i,s} \right] \\
 & + U \sum_i \left(C_{i\uparrow}^\dagger C_{i\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(C_{i\downarrow}^\dagger C_{i\downarrow} - \frac{1}{2} \right) \\
 & + V \sum_i \left(C_{i\uparrow}^\dagger C_{i\uparrow} + C_{i\downarrow}^\dagger C_{i\downarrow} - 1 \right) \left(C_{i+1\uparrow}^\dagger C_{i+1\uparrow} + C_{i+1\downarrow}^\dagger C_{i+1\downarrow} - 1 \right). \quad (1)
 \end{aligned}$$

The first term represents the kinetic energy of each site i with mass M and momentum p_i and the second, the harmonic potential, which approximates the binding energy between neighboring sites i and j — $y_{i,j}$ is the variation of the bond lengths around the vicinity of their equilibrium values, as in an uncharged, undoped molecule.

The third summation is carried over each pair of neighboring sites i and j and describes the interaction between the electrons and the lattice, as α is the electron-phonon coupling constant and t_0 is the usual transfer integral from tight-binding models. C and C^\dagger are the annihilation and creation operators of a π electron at a site and with a spin given by the pair of indexes, so that $t_{i,j} = t_0 - \alpha y_{i,j}$ is the second quantized amplitude of probability of finding at site i an electron that was originally at site j .

The exponential factors in this sum include the effects of an external electric field, in terms of a time-dependent

vector potential $\mathbf{A}(t)$ projected on the direction of each bond: $A_{i,j} = \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{i,j}$. The vector potential is chosen so that $\mathbf{E}(t) = -(1/c)\dot{\mathbf{A}}(t)$ is the actual applied field. In these factors, $\gamma \equiv ea/(\hbar c)$, with e being the absolute value of the electronic charge, c the speed of light and a the lattice parameter.

The linear approximation for the electrons' hopping's transfer integrals and the harmonic approximation for interatomic binding energy potentials are both well justified by the fact that the bond length variations are of the order of a few percent.

Fourth and fifth sums are the Hubbard extensions, accounting for intra-site and nearest-neighbor Coulomb interactions between electrons. Long-range Coulomb interactions can be safely approximated by these short-range terms, in most one- and two-dimensional applications because of strong screening effects [17, 18]. Their strengths,

U and V , are adjusted so that the model reproduces or approximates some experimental results or calculations by other methods.

As simple as it seems to be, this approach has been successfully used to describe a considerable number of one- and two-dimensional molecular systems [19, 20].

Since the Hamiltonian has many-body terms, we choose the Hartree–Fock method to deal with it. Starting from a Slater determinant as the wave function for the system, we minimize the energy functional by introducing the variation for each spin orbital p as [21]

$$|\psi + \delta\psi_p\rangle = |\psi\rangle + \eta a_q^\dagger a_p |\psi\rangle,$$

where a_q^\dagger is the creation operator for the q -th molecular orbital and can be written as a linear combination of the C_n^\dagger operators, and a_p is the annihilation operator for the p -th molecular orbital and can be expressed as linear combination of the C_n operators. Therefore, the functional variation is written as

$$\langle \delta\psi_p | H | \psi \rangle = \eta \langle \psi | a_q^\dagger a_p H | \psi \rangle = 0.$$

Using the anticommutation relations of the creation and annihilation operators, we arrive to the one-particle wave functions

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

where ρ and τ are given by

$$\rho_s(n, t) = \sum_k' \psi_{k,s}^*(n, t)\psi_{k,s}(n, t), \text{ and,} \tag{3}$$

$$\tau_s(n, t) = \sum_k' \psi_{k,s}^*(n + 1, t)\psi_{k,s}(n, t), \tag{4}$$

with the prime meaning that only occupied states contribute to the sums.

To obtain, from the model, the bond length variations and charge and spin densities through time, we split the calculations into two parts: we first construct a stationary solution with no electric field and, from there, we evolve the system in time, with the electric field turned on.

For the stationary solution, we take $t = 0$, $\mathbf{E} = 0$ as a consequence, and $p_i = 0$ for all i . From an arbitrary set of bond lengths $y_{i,j}$, obtained from informed guess or even randomly, we construct the electronic Hamiltonian and diagonalize it, obtaining the electronic system's

eigenenergies E_k and eigenfunctions $\psi_{k,s}(i, t = 0)$. These allow us to write the expected value of the Lagrangian of the whole system in terms of classical terms only, by substituting the quantum ones by their respective expected values. We then solve the Euler–Lagrange equations on the generalized coordinates of bond lengths, subject to $p_i = 0$, to obtain a better set of bond lengths $y_{i,j}$, from which we start over again, until convergence is reached (for a given criteria). The system state thus obtained is consistent with both Euler–Lagrange and time-independent Schrödinger equations.

For the time evolution part, the procedure is similar, in that we take the expected value of the electronic system in order to operate on the lattice with the Euler–Lagrange equations. This time, however, we first expand the wave function of the electronic system in a basis set of eigenstates of the Hamiltonian and apply a time evolution operator to it, previously to calculating the expected value of the quantum part. The time-dependent classical equations will now give us the generalized accelerations of the bond lengths of the lattice, which we integrate to get time-evolved generalized speeds and coordinates (bond lengths). From the updated bond lengths, we reconstruct the Hamiltonian and iterate in time. At each point in time, the wave function of the electronic system gives us the charge and spin densities, and the bond lengths give us the lattice deformation [22].

The values used for the parameters were the ones usually chosen for conjugated polymers: $t_0 = 2.5$ eV, $\alpha = 4.1$ eV/Å and $K = 21$ eV/Å² [17]. For the electron–electron interaction strengths we follow ref. [13], with $U = 0.5$ eV and $V = U/2$, since small variations around these produced negligible variations in the results and bigger changes led to instability in too short times after the start of the simulations.

The simulations were carried out by a Fortran program written by one of us (G.M. e Silva). The program was originally created to apply the model described above to graphene nanoribbons and can be easily reconfigured, via input files, to treat systems whose structure can be cut out from a graphene sheet.

Results and discussion

In the present work, we applied the model and method discussed above to polyparaphenylene (PPP) chains with 36 and 54 phenyl rings and with periodic boundary conditions. One spin-down electron is subtracted from the electronic system to generate the polaron; and one electron of each spin orientation is subtracted to generate the bipolaron. The electrons are removed from the valence band of the molecule. The sums of Eqs. 3 and 4 take these removals into account.

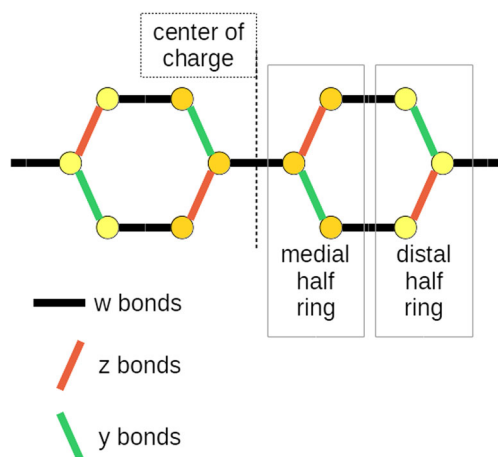


Fig. 1 Naming convention used in the text

We run the program on a 2 × Intel(R) Xeon(R) machine, with 64 GB of RAM, though memory is not a big concern for this program. Systems with 36 phenyl rings took around 8 h to run, and systems with 54 phenyl rings, around 32 h, both using compiler parallelization capabilities set for four threads. After an automated set of runs to probe variations on the parameter values, 30 electric field values were tried for the polaron and the same 30 for the bipolaron, on a 36-ring system. A smaller set of values were tried on the 54-ring system.

The main difference observed between the two sizes of the system was the delaying, in favor of the bigger system, of the interference with phonons left behind by the quasi-

-particle with itself, after it turned around the system because of the periodic boundary conditions. This led to slightly longer stability times for bigger systems.

Structure

Figure 1 presents the naming convention used for bonds, sites and half-rings. Bonds parallel to the molecule axis are called *w*, while bonds diagonal to the axis are called *y* and *z*, according to the angle to the axis. These names are arbitrary and were used in the code. Medial and distal locations are used relative to the center of charge, and symmetric about it, for any half-ring of the chain.

The structures of the resulting polaron and bipolaron, obtained in the convergent initial procedure, are presented and compared to each other in Figs. 2, 3, 4, 5, 6 and 7.

Charge density and bond deformations are presented in color scale, in Fig. 2. The color scale values are the same for both the charge density, in units of an electron charge, and the deformations, in Angstroms—the values being, coincidentally, in the same range. The neutral chain is exhibited for reference. The gray dashed line indicates the center of the quasi-particles, that is, the center of the respective charge distributions, which are symmetric from this line.

Bonds colored blue are shortened, in relation to the lattice parameter—dark blue for little shortening, light blue for more shortening; brown bonds indicate little stretching and yellow bonds indicate more stretching. Brown and yellow sites indicates concentration of charge; black ones get little

Fig. 2 **a** Bond length variation of the neutral chain from lattice parameter. **b** Bond length variations and charge density by site for the polaron. **c** Bond length variations and charge density by site for the bipolaron

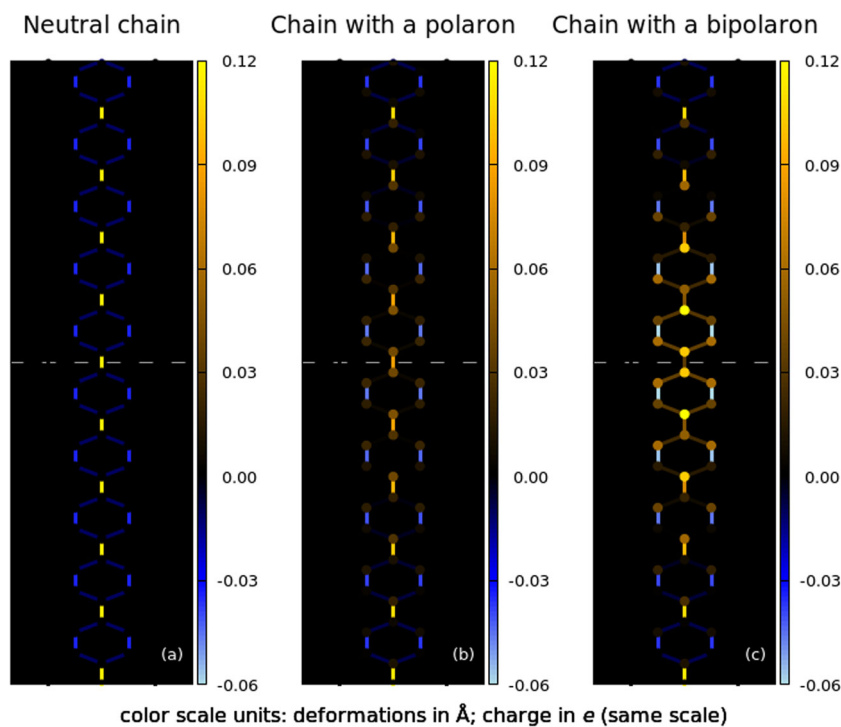
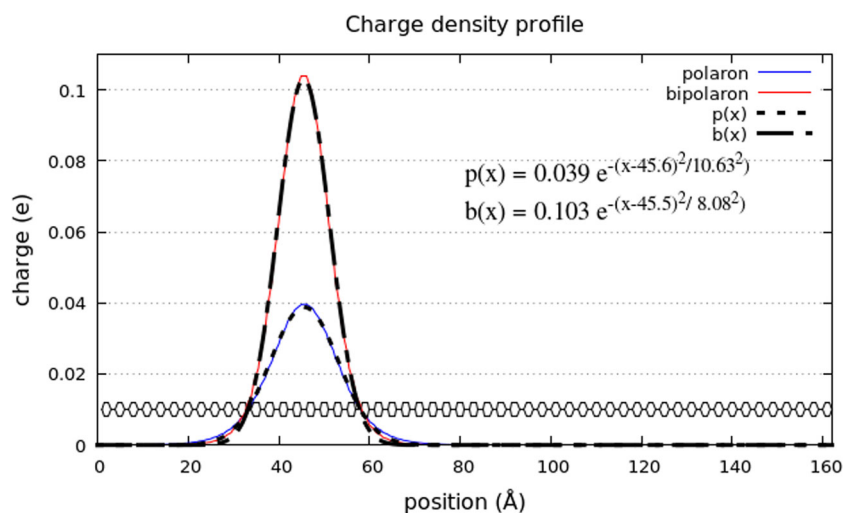


Fig. 3 Charge density distribution profiles for 54 phenyl ring PPP chain. $p(x)$ is the Gaussian fitting for the polaron charge distribution and $b(x)$, the fitting for the bipolaron



density of charge. All charges are zero or positive, since the total charge is positive.

A quinoid character of the chain is clear in all charge situations, since the C-C bonds in the rings parallel to the chain axis are quite shortened, indicating some localization of two, out of three, π -electrons. It is not a full-fledged quinoid form, though, since we cannot locate the third π -electron at the inter-ring C-C bond. A quinoid structure is defined by double C-C bonds being opposite to each other in the ring, instead of alternating with single C-C bonds. This quinoid-like structure favors the planar geometry of the chain, reduces the band gap and is, indeed, expected for longer chains [9, 23–26].

In the neutral chain, the diagonal C-C bonds (y and z , in Fig. 1), are shortened, in relation to the lattice parameter. They are a little less shortened in slightly charged rings, and get markedly less shortened on more charged rings; in the

four rings concentrating the most of the charge distribution, they are even stretched. The difference from the uncharged pattern is greater than 10 % in the 12 rings most charged; greater than 5 % for 14 rings; and greater than 1 % in 22 rings.

The axial C-C bonds, between rings, are always stretched, but to a lesser extent in the charged region. This, in conjunction with the unshortening of the diagonal C-C bonds, increases the quinoid character of the structure near the polaron or bipolaron. The unstretching is greater than 10 % for eight rings central to the charge distribution; and greater than 5 % for ten rings. The C-C bonds parallel to the axis, on the other hand, are always shortened, and the more so in the more charged rings—following the same pattern as the axial ones: 10 % more shortened in the eight more charged rings and 5 % if the ten more charged are considered.

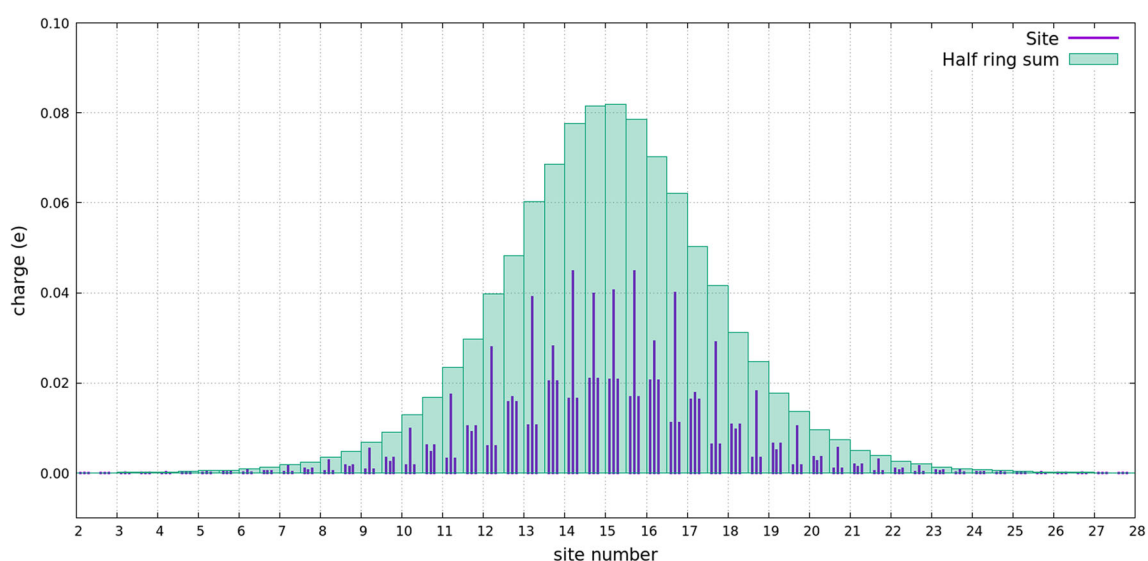


Fig. 4 Charge per site (dark line) and per half-ring (light box) for a polaron

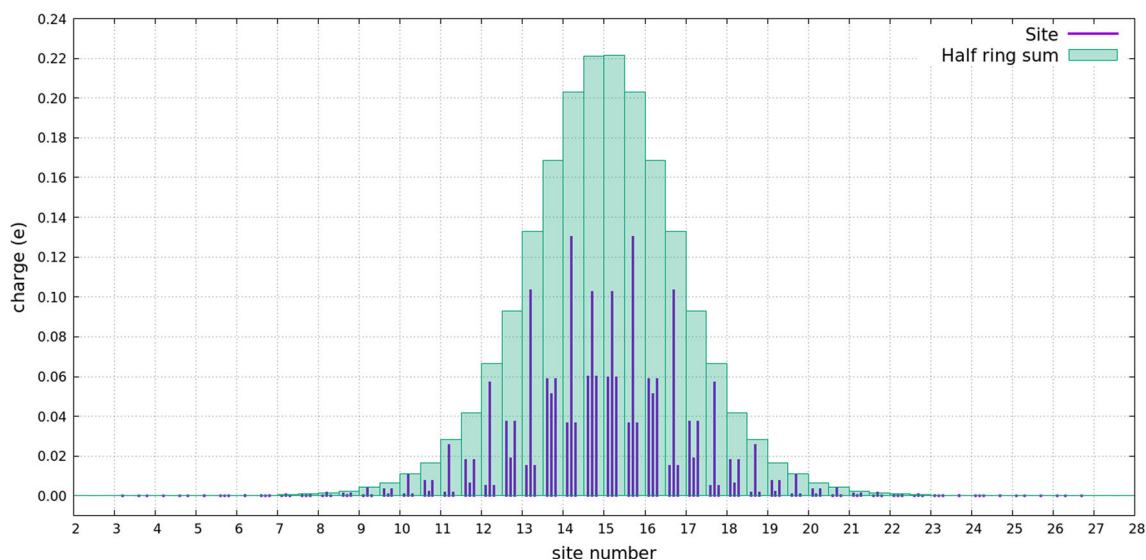


Fig. 5 Charge per site (*dark line*) and per half-ring (*light box*) for a bipolaron

More than 96 % of the polaron's charge density is concentrated in 12 rings; more than 98 % in 14 rings. The remaining of the chain rests mostly uncharged and with a uniform deformation.

The absolute values of these changes in bonds are in good agreement with other Hartree–Fock based study [27] and references thereof.

For the Fig. 3, we defined the following order parameter, appropriate to visualize the charge distribution on these quasi-one-dimensional systems. First, we sum the charges upon the direction transverse to the axis, collapsing them to one dimension, and then take the 1:2:3:4:3:2:1-weighted average of that data in the longitudinal direction, considering each point and the first three neighbors in each side. The charge density profiles thus obtained are almost perfectly fitted by Gaussians, whose parameters show us that the bipolaron is more concentrated than the polaron, having a peak value 2.6 times higher than the polaron peak value.

Figure 4 shows the charge structure in the sites along the chain direction, for the polaron. The integer horizontal

scale counts the rings. The dark vertical bars represent the charges at each site, while the boxes mark the sum of the three sites at each half ring. In each ring, sideways from the center of the concentrating rings, the charge density by site follows the same pattern until it fades away: it is greater in the medial (closer to the center) half-ring than in the distal (farther from center) half-ring, but it is the central distal site which gets more charged; in the six more central rings, the central medial site follows, in charge, but as one look farther from center, it gets less charged than the medial lateral ones; the distal lateral sites are always the less charged in each ring.

For the bipolaron, Fig. 5, the patterns are the same, except that even more concentrated: 96 % of the charge in eight central rings. Differences in diagonal bonds deformations greater than 10 % (5 %) on ten (twelve) central rings; in axial and parallel bonds, differences of the same relative magnitudes on the same rings, but the absolute values of charge and variations of the deformations are much greater in these ten central rings with a bipolaron.

Fig. 6 Bond length variations for a polaron

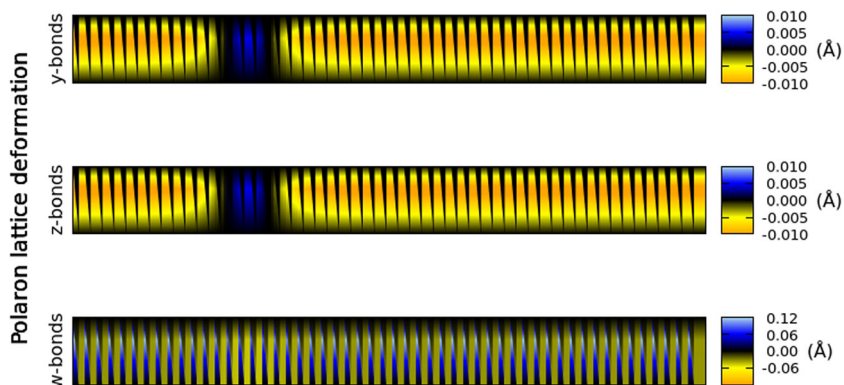
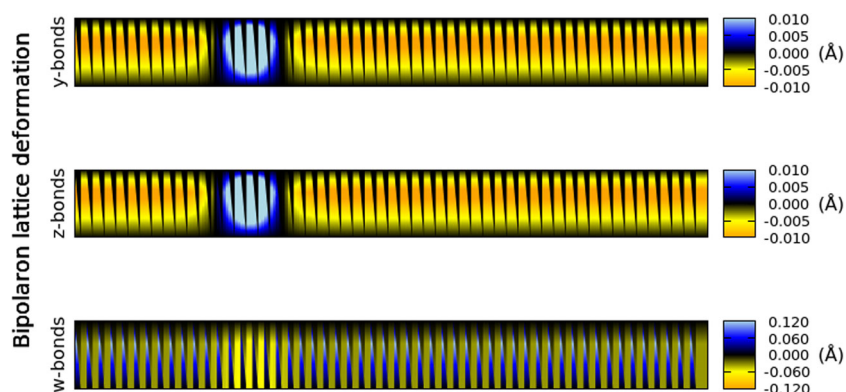


Fig. 7 Bond length variations for a bipolaron



Figures 6 and 7 offer another vision of the pattern of deformations.

As an additional remark on the structure of the quasi-particles, we compare them to their analogues on *cis*-polyacetylene chains of the same sizes, in Fig. 8. *cis*-PA can be seen as a PPP chain with one of the side parallel-axis missing or with the rings cut from one side.

The peaks of charge distributions in *cis*-PA (dashed lines) are narrower and taller, as could be expected from a lattice with similar cores but less deformation degrees of freedom.

Dynamics

When the model evolves in time, the polaron moves, as expected. Figures 9 and 10 show the charge density and diagonal bonds in vertical stripes, easily identifiable, for each of 21 time points distributed from zero to 800 fs—one snapshot for every 40 fs. At the scale that shows the entire chain, used here, parallel bonds figure would not show much, so it was omitted; and diagonal bonds to one side and to the other both evolve in the same way, therefore just one is shown.

The charge density keeps its pattern all along the simulation, while bond deformation displays both the polaron characteristic formation and the phonons left behind by the advance of the polaron.

As we use periodic boundary conditions, the polaron reaches one end of the chain and emerges at the other. When it reaches the phonons in its way, the distinctive formation gets somewhat perturbed, but the steadiness of the charge density pattern shows the stability of polarons with respect to phonons, a situation that will be further explored in the future in the case of sequential polarons, injected by an electrical source, and in the context of non-zero temperature.

To analyze the kinematics of the polaron, we define its position as a cyclic average of the charge density, in each time point, and proceed to calculate acceleration and velocity by minimum squares method. Figure 11 displays a stroboscopic picture of the charge density at each 80 fs, from zero to 320 fs, in green color, and the charge density at 350 fs, in black. The lower part of the figure is the polaron displacement *versus* time plot.

Fig. 8 Charge density distribution profiles in polyacetylene and PPP

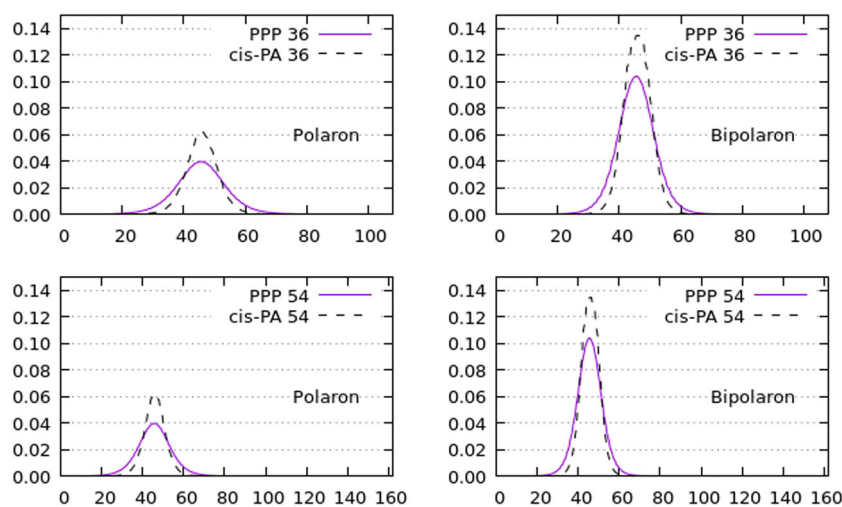


Fig. 9 Time evolution of the charge density from $t = 0$ to $t = 800$ fs (one snapshot for every 40 fs)

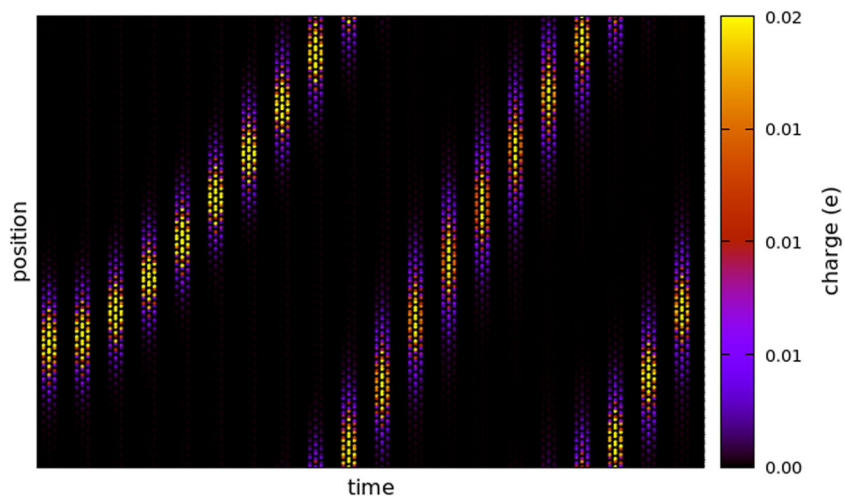


Fig. 10 Time evolution of the diagonal (y and z) bonds from $t = 0$ to $t = 800$ fs (one snapshot for every 40 fs)

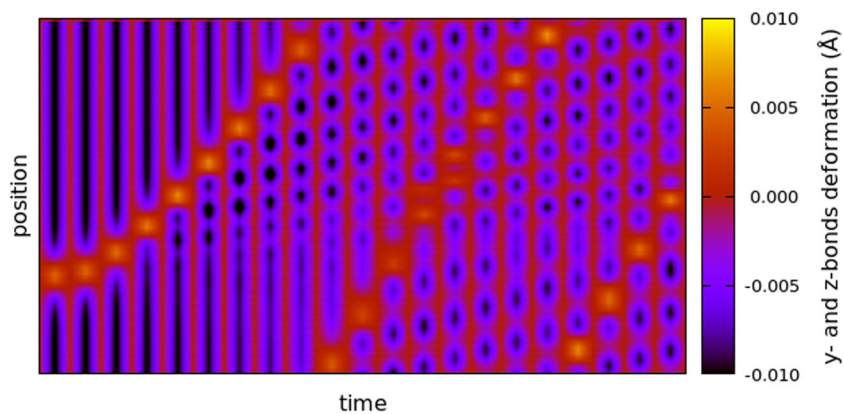
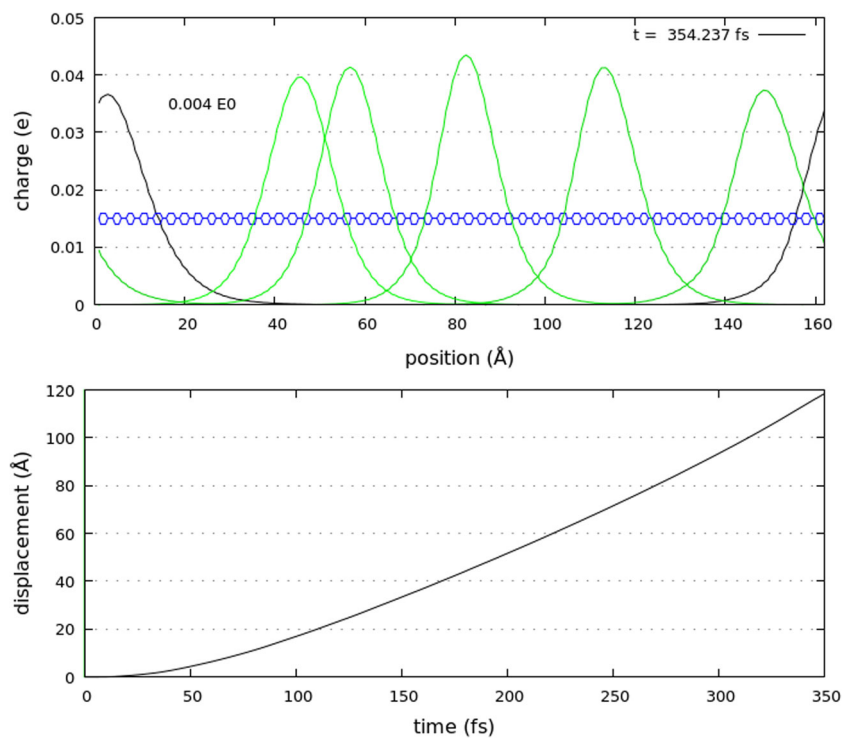


Fig. 11 Charge density distribution at regular intervals; displacement *versus* time



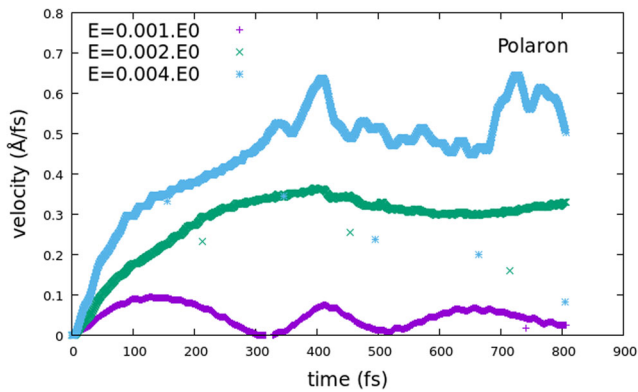


Fig. 12 Polaron velocity *versus* time under different electric field values

The same kind of pictures was obtained for several values of applied electrical field, up to 1.34 mV/Å, though the system gets unstable in less than 300 fs with fields greater than 0.54 mV/Å—which corresponds to 54000 V/cm. This is just about the expected value of the dissociation field [28] and it has been related to the emission of a photon [29]. Instability is defined as the charge distribution not being peaked anymore and phonons of great amplitude, comparable to the original polaron deformation, are spread all over the chain.

For field values up to this limit, the velocity of the polaron increases with time, until it reaches a saturation value. In Fig. 12, the field is increasing until 50 fs, constant until 350 fs and goes to zero on 400 fs. Under constant field of medium-to-strong intensity, the velocity increases approximately steadily, though a little oscillating. After the field is switched off, different behaviors occur, according to the field strength. After the stronger field, the velocity oscillates rapidly and irregularly, indicating interaction with strong phonons left over by the polaron advance; with the medium value, the polaron gets into a steady movement, even though we have to admit the same order of interaction with phonons. We take as the maximum terminal velocity under stable conditions the value of 0.51 Å/fs, which is in

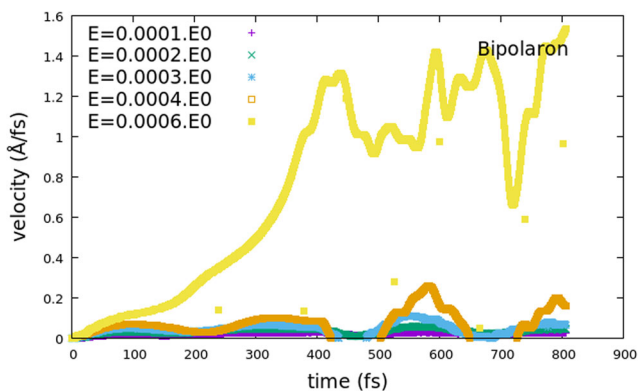


Fig. 13 Bipolaron velocity *versus* time under different electric field values

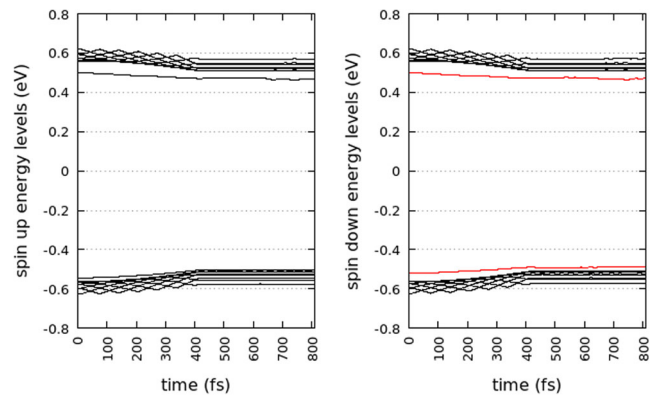


Fig. 14 Valence band (*top*) and conduction band (*bottom*) energy levels associated with the polaron

the range of 3.6 to 4 times the sound speed, as expected [28]. After the weaker field, the velocity oscillates smoothly, possibly due to an alternate exchange of energy with phonons. For fields even stronger than these, the velocity increases very rapidly until the point where it cannot be calculated anymore, because of the polaron dissociation.

As for the bipolaron, Fig. 13, the picture is more uniform. The bipolaron gets accelerated and decelerated even under constant field and after it is switched off, signaling an even-stronger interaction with phonons, compatible with the stronger deformation of the lattice at the bipolaron location. The bipolaron showed stability up to 0.80 mV/Å of field strength, and a terminal velocity of 1.15 Å/fs, just about twice that of the polaron.

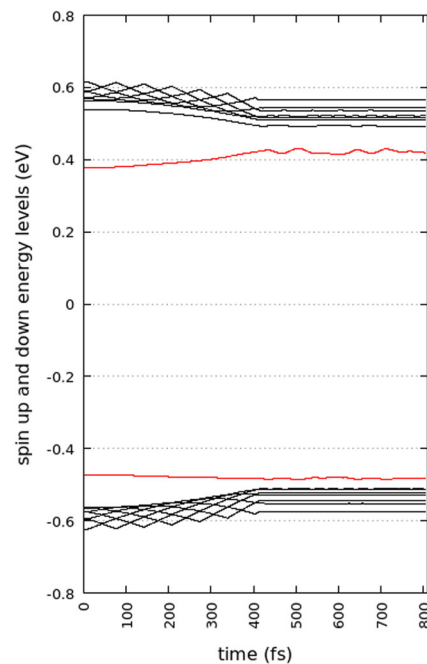
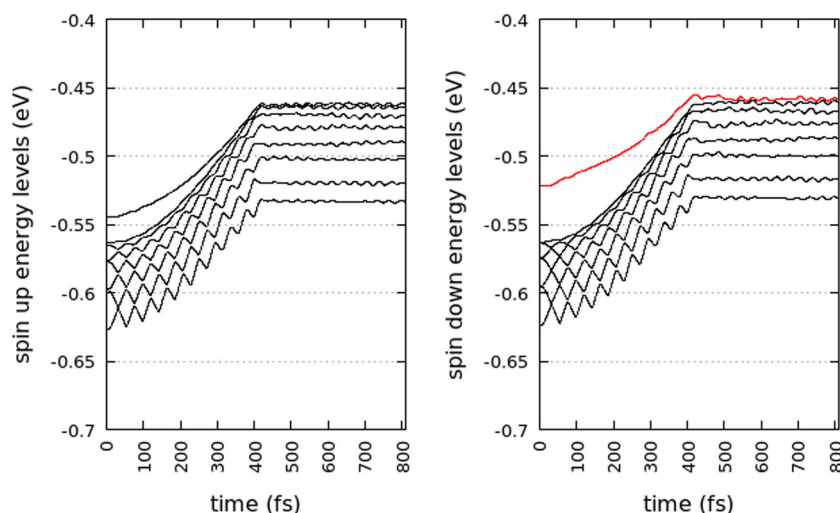


Fig. 15 Valence band (*top*) and conduction band (*bottom*) energy levels associated with the bipolaron

Fig. 16 Behavior of the top energy levels of the valence band for an unstable polaron



In the interval of approximately linearly increasing velocity, the fitted acceleration ranged from 0.5 to 3.5 Å/fs², for the various field values used. By comparing that with the electric force exerted by the field on one or two electrons (polaron and bipolaron, respectively), the inertial mass of the polarons showed to be between 50 and 20 times the free electron mass, and that of the bipolaron, between 800 and 100 that reference value. In both cases, it can be positively related with the α^4 law predicted for strong electron-phonon coupling [30].

Central energy levels of the calculated valence and conduction energy bands, near the gap, are presented in Fig. 14 for the polaron and in Fig. 15 for the bipolaron. For

each band, the eight levels closer to the gap are shown. The energy levels for the polaron were calculated for the field strength of 0.536 mV/Å, and for the bipolaron, with 0.804 mV/Å, the stability limit for each one. The energies of spin-up and spin-down charge carriers states are in the gap, as expected, and are shown in red.

The energy levels in the gap associated with the bipolaron state are more detached from the valence band than the polaron state energy level by a factor of two. The difference by which the quasi-particle state levels are in the gap decrease as the systems get more energy from the applied field, but the ratio from bipolaron to polaron keeps approximately the same, over time.

In the cases shown, the field is switched off at 400 fs, just before the systems would get unstable. The energy levels stop oscillating and the gaps stop decreasing. Both quasi-particles reached their respective maximum velocities.

Figures 16 and 17 were produced with the systems (with polaron and bipolaron) subjected to a stronger field of 0.804 mV/Å and 0.938 mV/Å, respectively, and show only the upper levels of the valence band and the level of the state occupied by the charge carriers. At some point, these levels join their respective associated band, and that coincides with our initial criteria of instability and dissociation.

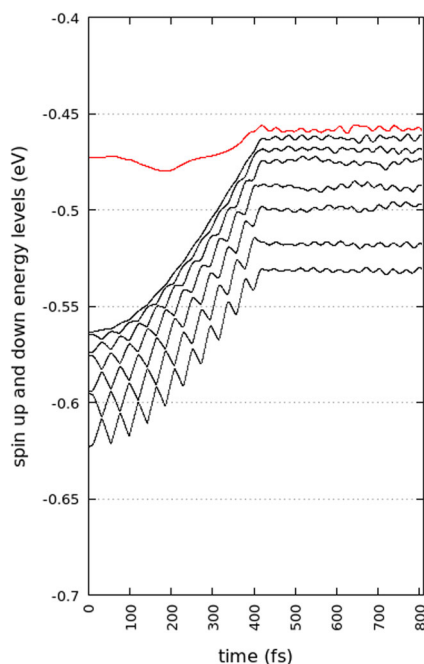


Fig. 17 Behavior of the top energy levels of the valence band for an unstable bipolaron

Conclusions

We have applied to the polyparaphenylene chain a model developed to be of general use for two-dimensional hexagonal nanostructure with π orbital electronic system. We determined charge transport properties and dynamics obtaining results in good agreement with other methods, both theoretical and experimental. The polaron size is of 12 phenyl rings and the bipolaron size, ten rings. For the

polaron, the maximum electric field strength, for a stable configuration, is 0.54 mV/Å, and the maximum velocity, 0.51 Å/fs. The corresponding quantities for the bipolaron are 0.80 mV/Å and 1.15 Å/fs. This initial success allows us to proceed to the investigation of other aspects of PPP charge transport dynamics, including collision of charge carriers and interaction with structure defects or radicals, which are of practical interest.

Acknowledgments M.B. Falleiros thanks Goiás State University. G.M. e Silva thanks CNPq.

References

- Li L, Raji ARO, Tour JM (2013) Graphene-wrapped MnO₂-graphene nanoribbons as anode materials for high-performance lithium ion batteries. doi:10.1002/adma.201302915
- Bundgaard E, Krebs FC (2007) Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Sol Energ Mat Sol Cells* 91:954–985. doi:10.1016/j.solmat.2007.01.015
- Guimard NK, Gomez N, Schmidt CE (2007) Conducting polymers in biomedical engineering. *Prog Polym Sci* 32: 876–921
- Zhu LM, Lei AW, Cao YL, Ai XP, Yang HX (2013) An all-organic rechargeable battery using bipolar polyparaphenylene as a redox-active cathode and anode. *Chem Commun* 49:567–569. doi:10.1039/c2cc36622c
- Borges Jr I, Uhl E, Modesto-Costa L, Aquino AJA, Lischka H (2016) Insight into the excited state electronic and structural properties of the organic photovoltaic donor polymer poly (thieno[3,4-b]thiophene benzodithiophene) by means of ab initio and density functional theory. doi:10.1021/acs.jpcc.6b07689
- Burroughes JH, Bradley DDC, Brown AR, Marks RN, Mackay K, Friend RH, Burns PL, Holmes AB (1990) Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* 347:539–541
- Sirringhaus H, Brown PJ, Friend RH, Nielsen MM, Bechgaard K, Langeveld-Voss BMW, Spiering AJH, Janssen RAJ, Meijer EW, Herwig P, de Leeuw DM (1999) Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature* 401:685–688. doi:10.1038/44359
- Shacklette LW, Elsenbaumer RL, Chance RR, Sowa JM, Ivory DM, Miller GG, Baughman RH (1982) Electrochemical doping of poly-(*p*-phenylene) with application to organic batteries. *J Chem Soc Chem Commun* 1982:361–362
- Bredas JL, Street GB (1985) Polarons, bipolarons, and solitons in conducting polymers. *Acc Chem Res* 18:309–315
- Yu L (1988) Solitons & polarons in conducting polymers. World Scientific, Singapore
- Kittel C (2004) Introduction to solid-state physics, 8th edn. Wiley, New York
- Ribeiro Jr LA, Cunha WF, Neto Oliveira PH, Gargano R, Silva GM (2013) Dynamical study of impurity effects on bipolaron- and bipolaron-polaron scattering in conjugated polymers. *J Phys Chem B* 117:11801–11811. doi:10.1021/jp402963k
- Cunha WF, Neto Oliveira PH, Terai A, Silva GM (2016) Dynamics of charge carriers on hexagonal nanoribbons with vacancy defects. *J Phys Chem B* 94:14301. doi:10.1103/PhysRevB.94.014301
- Di B, Meng Y, Wang YD, Liu XJ, An Z (2011) Formation and evolution dynamics of bipolarons in conjugated polymers. *J Phys Chem B* 115:964–971. doi:10.1021/jp110875b
- Sun Z, Stafström S (2011) Bipolaron recombination in conjugated polymers. *J Chem Phys* 074902:135. doi:10.1063/1.3624730
- Mozafari E, Stafström S (2012) Polaron stability in molecular crystals. *Phys Lett A* 376:1807–1811. doi:10.1016/j.physleta.2012.04.007
- Heeger AJ, Kivelson S, Schrieffer JR, Su WP (1988) Solitons in conducting polymers. *Rev Mod Phys* 60:781–850
- Di B, An Z, Li YC, Wu CQ (2007) Effects of e–e interactions on the dynamics of polarons in conjugated polymers. *EPL* 79:17002. doi:10.1209/0295-5075/79/17002
- Cunha WF, Ribeiro Jr LA, Gargano R, Silva GM (2014) Critical temperature and products of intrachain polaron recombination in conjugated polymers. *Phys Chem Chem Phys* 32:17072–17080. doi:10.1039/c4cp02184c
- Ribeiro Jr LA, Cunha WF, Fonseca ALA, Silva GM (2015) Transport of polarons in graphene nanoribbons. *J Phys Chem Lett* 6:510–514. doi:10.1021/jz502460g
- Brown GE (1972) Many body problems. North Holland, Amsterdam
- Silva GM (2000) Electric-field effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymers. *Phys Rev B* 61:10777–10781
- Kawabata K, Saito M, Osaka I, Takimiya K (2016) Very small bandgap π -conjugated polymers with extended thienoquinoids. doi:10.1021/jacs.6b03688
- Salaneck WR, Friend RH, Bredas JL (1999) Electronic structure of conjugated polymers: consequences of electron-lattice coupling. *Phys Rep* 319:231–251
- Bredas JL (1985) Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers. *J Chem Phys* 82:3808–3811. doi:10.1063/1.448868
- Kürti J, Surján PR (1990) Quinoid vs aromatic structure of polyisothianaphthene. *J Chem Phys* 92:3247–3248. doi:10.1063/1.457883
- Brédas JL, Thémans B, André JM (1982) Electronic structure of highly conducting poly-(*p*-phenylene) chains: an ab initio Hartree-Fock study. *Phys Rev B* 26:6000–6002. doi:10.1103/PhysRevB.26.6000
- Xiao-Jing L, Kun G, Li Yuan, Jian-Hua W, Shi-Jie X (2007) Two-step dissociation of a polaron in conjugated polymers. *Chin Phys* 16:2091–2095. doi:10.1088/1009-1963/16/7/048
- Lin HN, Lin HL, Wang SS, Yu LS, Perng GY, Chen SA, Chen SH (2002) Nanoscale charge transport in an electroluminescent polymer investigated by conducting atomic force microscopy. *Appl Phys Lett* 81:2572–2574. doi:10.1063/1.1509464
- Peeters FM, Wu X, Devreese JT (1988) *Phys Rev B* 37:933–936. doi:10.1103/PhysRevB.37.933

Apêndice B

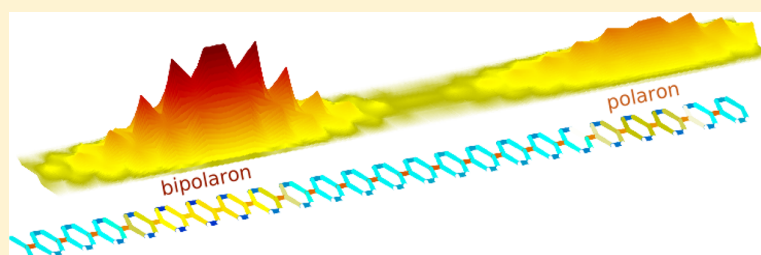
Artigo publicado (2019)

Same Charge Polaron and Bipolaron Scattering on Conducting Polymers

Maurício Bellissimo Falleiros^{*,†,‡} and Geraldo Magela e Silva[†]

[†]Institute of Physics, University of Brasília, Brasília 70.919-970, Brazil

[‡]State University of Goiás, Anápolis 75.132-903, Brazil



ABSTRACT: We study the dynamics of scattering of two positive polarons moving toward each other with parallel spins and of a polaron and a bipolaron both with positive charges and different velocities, in single chains of *cis*-polyacetylene and polyparaphenylene. We use the Su–Schrieffer–Heeger model with Hubbard extensions solved within of the time-dependent Hartree–Fock approximation to account for electron–electron interactions, developed over a hexagonal lattice. The main results are elastic scattering in most cases. This behavior changes to transmission of the polaron through the bipolaron when the ratio of their velocities in the same direction is in the range of 3:1 to 5:1 when no external electric field is present. The velocities ratio changes to of 6:1 to 8:1 under external electric field. This suggests that these systems may present an abrupt increase in the charge transport, under specific conditions, in an otherwise smoothly and monotonically increasing relation to the applied field. Their effective masses in these systems are also determined: the polaron effective mass is 4–8 times the rest mass of a free electron, and that of the bipolaron is 15–30 times the electron mass.

INTRODUCTION

Conducting polymers based technology has been evolving in several application fields, like optoelectronics, energy conversions and storage, sensors and actuators for mechanical and biological devices, nanowires and others.^{1–6} Being carbon-based, these materials are cheaper, more sustainable and less pollutant than inorganic semiconductors. On the other hand, the design of such devices may benefit from the knowledge of microscopic details of the phenomena involved, one of which is the charge transport in conjugated polymers.

The prevalent model for charge transport in these organic semiconductors is based on polarons and bipolarons.^{7,8} The polaron is a collective state characterized by two topologically coupled factors, present in charged molecules of a conjugated polymer. One is the concentration of the charge distribution, corresponding to the charge of one electron, although not localized in a single site (or carbon atom) but spread around some sites in the chain. The other factor is a deformation of the pattern of bond lengths between the atoms in the chain, around the same point that marks the center of the charge distribution. The bipolaron is just the same, but the concentration of the charge distribution sums up to the charge of two electrons. In both cases, the delocalization length is about 30 Å, in PPP, corresponding to eight phenyl rings.⁹ The lower part of Figure 1, on gray background, represents the chain of the PPP molecule: light blue segments are shortened

bonds, dark blue ones are more shortened and violet, even more so; yellow to orange to red are progressively more stretched bonds. The upper part of Figure 1 depicts the charge distribution in two different manners: greenish points are the sums of the charges of the sites below them; black lines are the charges of each single site—slightly misaligned on purpose, to avoid superposition.

Note that the rings in the uncharged portions of the chain have all internal bonds shortened and the bonds between them are stretched. The charged rings have the diagonal bonds highly stretched, the lateral ones even more shortened than the uncharged correspondent ones and the inter-ring bonds are less stretched. The chain deformations are deeper in the bipolaron, but the length of both carriers is roughly the same.

In this context, the Su–Schrieffer–Heeger (SSH) model¹⁰ has been widely and successfully adopted and extended to deal with the various physical properties related to charge transport in very long chains of conducting polymers,¹¹ graphene sheets,¹² and organic molecular crystals.¹³

Detailed phenomenological comprehension of the dynamics of polarons and bipolarons, generically called quasi-particles, because of their particle-like behavior, can improve the design

Received: December 5, 2018

Revised: January 25, 2019

Published: January 30, 2019

Polaron and bipolaron on a polyparaphenylene chain

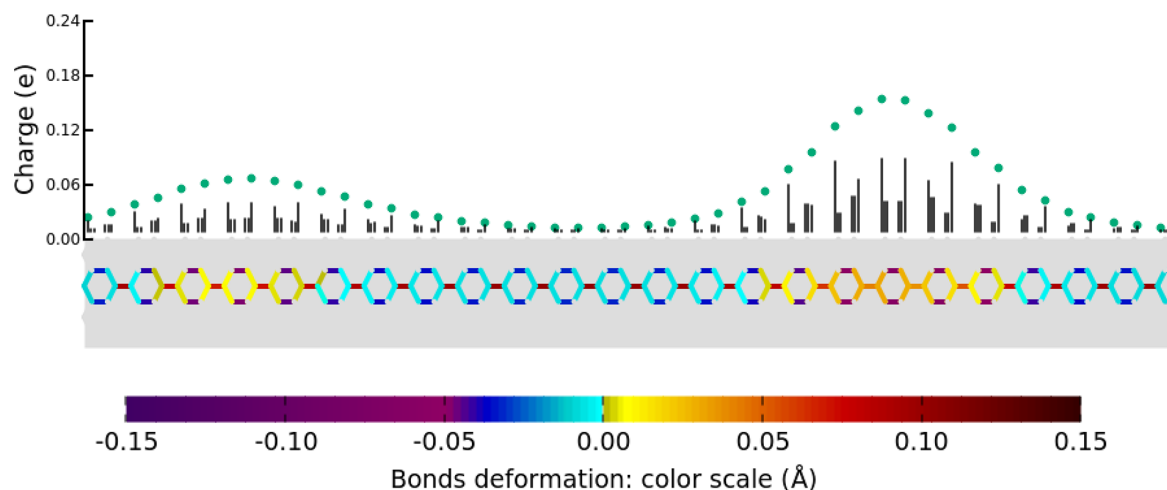


Figure 1. Charge distribution and bond lengths of a PPP chain with one polaron and one bipolaron. See text for more details.

and development of new applications. It is our aim to shed light at the microscopic description of the charge transport and mobility of the charge carriers on these and related organic semiconductors, in order to improve the performance of these materials.

Several studies has been carried out on the dynamics of scattering involving oppositely charged quasi-particles,^{14–18} but we could not find any on quasi-particles with same sign charges.

The present work addresses the situation involving polarons and bipolarons with same sign charges being accelerated by an external electrical field in a single chain of *cis*-polyacetylene (PA) and polyparaphenylene (PPP). These are prototypical polymers whose analysis is relatively easy and can shed light on more complex systems.

MODEL AND METHOD

We follow a systematic numerical investigation using a SSH Hamiltonian model eq 1 extended with Hubbard two-particle terms to include intrasite and nearest neighbors electron–electron interactions, which are reduced to one-particle terms by means of the Hartree–Fock method. The quantum-mechanic terms are written in second quantization formalism.

$$\begin{aligned}
 H = & \frac{m}{2} \sum_{\beta, i=1}^{NM} \dot{\beta}_i^2 + \frac{K}{2} \sum_{\nu, j} \nu_j^2 - \sum_{\nu, j, s} (e^{-i\gamma A_{j, \nu(j)}} t_{\nu} C_{\nu(j), s}^{\dagger} C_{j, s} \\
 & + \text{h.c.}) + U \sum_{i=1}^{NM} \left(C_{i\uparrow}^{\dagger} C_{i\uparrow} - \frac{1}{2} \right) \left(C_{i\downarrow}^{\dagger} C_{i\downarrow} - \frac{1}{2} \right) \\
 & + V \sum_{\nu, j} (C_{j\uparrow}^{\dagger} C_{j\uparrow} + C_{j\downarrow}^{\dagger} C_{j\downarrow} - 1) (C_{\nu(j)\uparrow}^{\dagger} C_{\nu(j)\uparrow} + C_{\nu(j)\downarrow}^{\dagger} C_{\nu(j)\downarrow} \\
 & - 1). \quad (1)
 \end{aligned}$$

The classical-mechanic terms are developed over a two-dimensional hexagonal lattice, of width N and length M , with spatial coordinates $\beta \in \{x_1, x_2\}$. A short segment of such lattice is shown in Figure 2.

In the doubly primed sums, the j indexes run through half the sites, either the bordered or the unbordered ones, in the figure, covering all bonds once and only once. The ν indexes

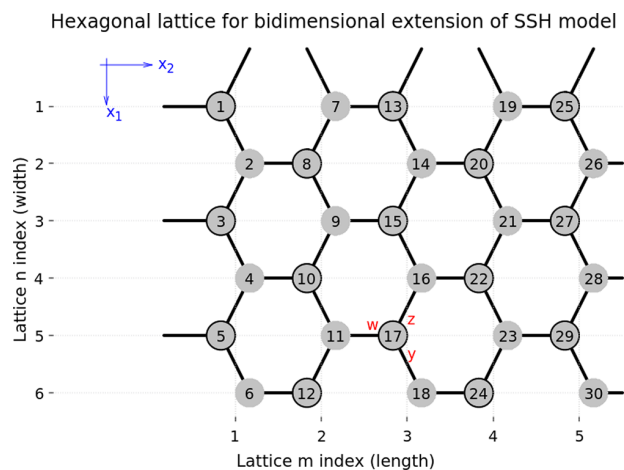


Figure 2. Generic hexagonal lattice used to implement the extended bidimensional SSH model, with site numbering system displayed. Cartesian axes are shown in blue. Bond types, covered by ν indexes of sums, are exemplified with their names in red characters. Either bordered or unbordered sites are run through by j indexes of doubly primed sums.

cover the three possible directions of the bonds: left and right diagonals and longitudinal—respectively notated z , y , and w bonds. The notation $\nu(j)$ refers to the nearest neighbor site to j in the ν direction. As an example, from Figure 2, site 21 is z -neighbor to site 22, or $z(22) \rightarrow 21$. And the notation ν_j refers to the bond of type ν going from site j , when used as an index, and also means its own deformation from the lattice parameter, when used as a quantity. Taking an example from the same figure, the y bond near to the red “ y ” can be notated as y_{17} or y_{18} , accordingly to the choice of which half of the sites will be covered by the doubly primed sums. And, finally, the s index alternates the spin orientations.

To represent the PPP chain over this lattice, we parametrically select the existent sites and bonds, as shown by colors in Figure 3—unselected sites and bonds (gray, in this figure) are disregarded in calculations.

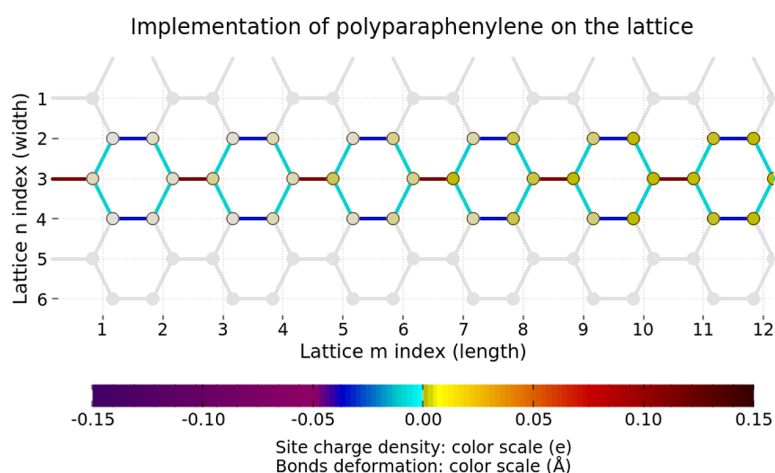


Figure 3. Selection of sites and bonds to represent the PPP chain over the lattice.

It is worth highlighting the difference between this approach and a commonly used one in which the original one-dimensional SSH model is used to simulate polymers other than polyacetylene, by reparametrizing the model, i.e., by changing the values of its constants, in order to obtain results consistent with the experimental ones and then extract other theoretical conclusions from the outcomes. A truly bidimensional model can bring into account features of the system that depend on the extra degree of liberty, as the charge distribution and lattice relaxations in two dimensions and the possible topological variations along the chain of the polymer.

The first two sums are the kinetic and potential energies of the ions. The third reflects the electron–phonon coupling, with $t_{\nu j}$ being the amplitude of second quantized hopping of an electron from site j to its neighbor in direction ν . The external electric field affects the hopping amplitudes, so it is included in the terms of this sum by Peierls substitution with a vector potential projected on the direction of each bond type. In these factors, $\gamma \equiv ea/(\hbar c)$, with e being the absolute value of the electronic charge, c the speed of light and a the lattice parameter. The last terms are the electron–electron interactions, intrasite and nearest neighbor, from Hubbard model.

The electronic system is subject to the Schrödinger equation, which gives us one set of equations. The terms of the Hamiltonian are rearranged as a Lagrangian, whose expected value is subject to the Euler–Lagrange formalism, giving us another set of equations. Both sets must be satisfied simultaneously.

To find a self-consistent state which is going to be used as initial condition, we consider the static situation, with an arbitrary position of the ions, the time fixed at zero and no external electric field. The Schrödinger equation becomes an eigenvalue problem, which is solved by diagonalization. With the resulting eigenvectors, the positions of the ions are updated and the Hamiltonian reconstructed. This is iterated until convergence is attained.

From the state thus obtained, the time evolution is done, for the electronic (quantum) system, by means of a temporal evolution operator:

$$\psi_{k,s}(i, t + dt) = e^{-i/\hbar H(t)dt} \psi_{k,s}(i, t)$$

which is calculated by substituting the expansion of $\psi_{k,s}(i, t)$ in the diagonal basis of H at a given time, allowing for the substitution of the eigenenergies in the exponential operator.

For the lattice, the Euler–Lagrange formalism applied to the expected value of the Lagrangian expression for the system, this time with temporal terms not zero, results in

$$m\ddot{\beta}_i = - \sum_{j,\nu} \left\{ K_{\nu j} \frac{\partial \nu_j}{\partial \beta_j} + \alpha \left(\frac{\partial \nu_j}{\partial \beta_j} B_{j,\nu(j)} + \text{c.c.} \right) \right\}$$

in which $B_{j,\nu(j)}$ are the expected values of the creation and annihilation operators of the hopping terms of H involving ν, j sums. These generalized accelerations are integrated twice to give us updated generalized velocities and generalized positions, the latter being the bonds deformations.

For the parameters, we take the values usually assumed valid for carbon conjugated polymers,^{19,20} $t_0 = 2.5$ eV, $\alpha = 4.1$ eV/Å, and $K = 21$ eV/Å². We also performed a detailed scan of the space of parameters and verified that these values are those that led to simulated systems with a band gap consistent with experimental data. For the electron–electron interaction strengths, considering refs 12, 15, and 21, we set $U = 0.5$ eV and $V = U/2$.

From the density of charge for each moment in time, defined as

$$\rho_s(n, t) = \sum_k' \psi_{k,s}^*(n, t) \psi_{k,s}(n, t)$$

where the primed sum means “over occupied states”, we characterize the positions of the quasi-particles by fitting a sum of Gaussians and associating the center of each Gaussian to the position of a particle. The velocities of the quasi-particles are calculated by linear fitting over the positions in a time window; and the acceleration, similarly, over the velocities. We then related relative velocities and the ratio between the velocities of the two particles to the different outcomes—recoiling or transmission—of each simulation. For the effective masses estimation, we equated linear momentum change and impulse given to the particles by the electric field.

This protocol is used to study systems of polaron–polaron and polaron–bipolaron pairs, in *cis*-polyacetylene (*cis*-PA) and polyparaphenylene (PPP) regular and anomalous chains, under several electric field strengths applied for a definite time. The

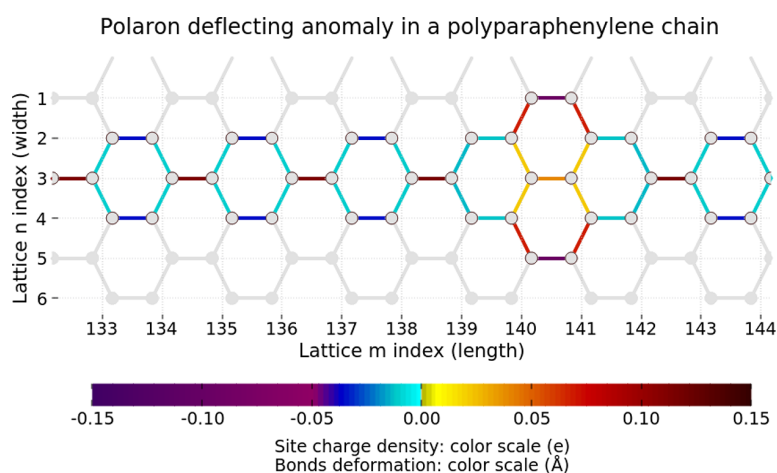


Figure 4. Additional carbons and respective bonds that make an anomaly in the PPP chain. Note that this part of the chain is, at this moment, far away from any charge carrier.

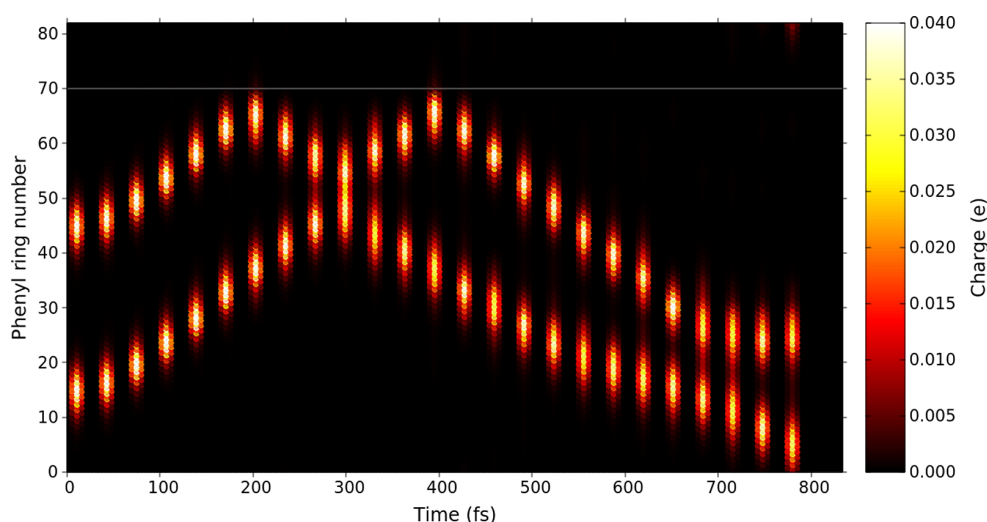


Figure 5. Frontal collision of two polarons at around 300 fs. The gray line indicates the position of the anomaly where the first polaron bounces.

mentioned anomaly in the PPP chain, depicted in Figure 4, is the presence of two additional carbons at each side of an inter-ring bond, creating a symmetrical nodule of two off-center phenyl rings at some point in the chain. Note that its bonds deformations, even in absence of charge, do not follow the pattern of those in the regular part of the chain. It is used here only for deflecting a moving polaron, to propitiate the frontal collision of two charge carriers that otherwise would be moving in the same direction. The deflection itself of the carrier by the anomaly is an effect which is the subject of ongoing investigation.

It is worth noting that, although different spin configurations of the charge carriers in organic polymers might, in general, lead to different outcomes, our intended scenarios of collision between carriers of the same polarity do not allow any different choices. Two polarons of opposed spins would tend to merge in a bipolaron, which is a more stable configuration, and the possibility of scattering would be lost. On the other hand, the bipolaron is intrinsically spinless. The choice of two up-spined or two down-spined polarons, in polaron–polaron scenarios and that of either spin for the polaron against the spinless bipolaron are immaterial to the problem.

The applied electric field strengths ranged from 0.5 mV/\AA , the weakest that still accelerated the charge carriers enough to provoke the collisions in the time window considered, up to 1.2 mV/\AA in PPP and 1.3 mV/\AA in cis-PA, the strongest that would not break the stability of the quasi-particles before the relevant events took place. The different durations of the field were chosen so to have the collisions happening right after, just around or before the shutting off of the field. The velocities of the quasi-particles are determined mainly by the field strength and duration, but there is no established equation for this relation, since there are other factors involved, such as different regimes of motion, limiting or terminal velocities, concentration of carriers and energy exchange with phonons.

Also of note is the fact that the electric field is turned on and off smoothly, going from zero to full strength and from there to zero as a differentiable function of time. That is done in order to prevent the rising of phonon modes unrelated to the polarons and bipolarons movements—an effect known to occur in simulations of this kind, when the electric field is implemented abruptly. The time window of this smoothing is of 6 fs in one set of simulations and of 4 fs in the other three sets, the difference being immaterial to the results.

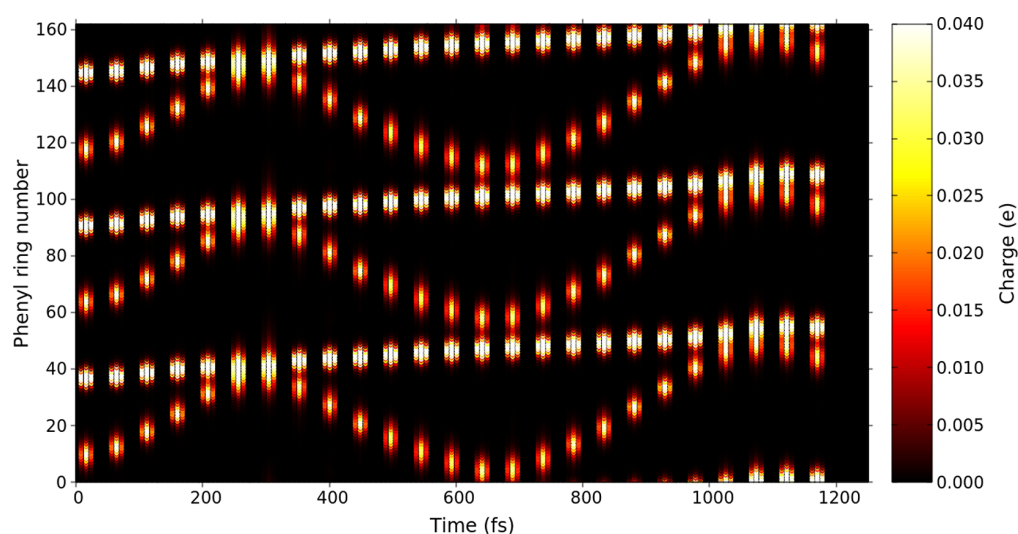


Figure 6. Collision of a polaron with a slow bipolaron at around 250, 650, and 1100 fs.

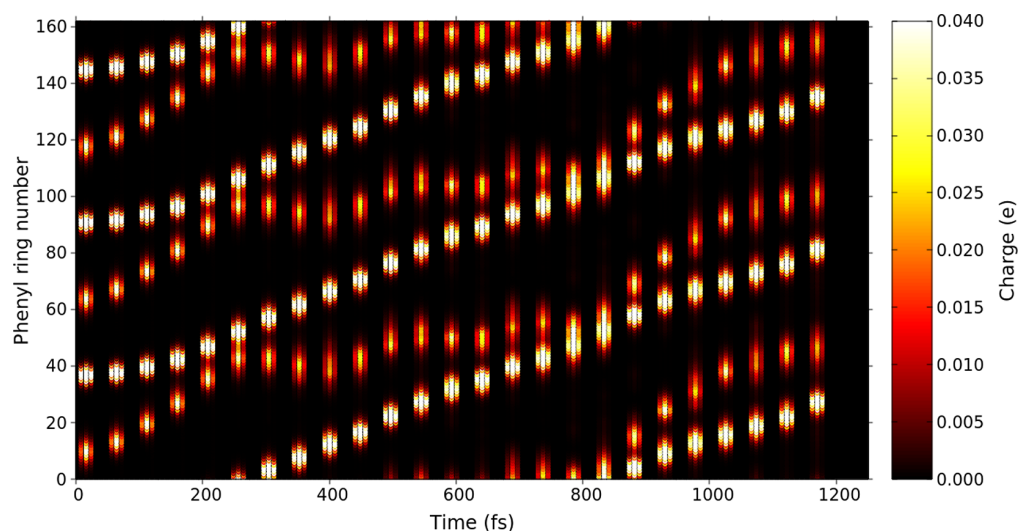


Figure 7. Collision of a polaron with a fast bipolaron at around 250 and 800 fs.

In all cases, infinite chain is assumed by imposing periodic boundary conditions on a lattice of 54 phenyl rings, for the PPP, and the same length for the *cis*-PA, except for the anomalous chain, with 82 rings with the anomalous rings between the 70th and 71th regular ones. Systems with either polarons or bipolarons by themselves are also evaluated as a basis of comparison.

RESULTS AND DISCUSSION

In general, the collision between the two quasi-particles takes the aspect of one between two classical particles with same sign charges. This can be appreciated in Figures 5, 6, and 7. In these figures, vertical stripes corresponding to snapshots of the charge density distribution are juxtaposed side-by-side to give a kinematic view of the system evolution. The electric field is kept on for the initial 200 fs, and the collisions occur after that.

In Figure 5, two polarons with parallel spins are accelerated and one of them recoils from an anomaly in the PPP chain (whose position is indicated by the gray line). Then, they

collide and after that both have their velocities reversed, the total linear momentum of the system being conserved.

In the other two figures, the bipolaron is the brighter spot, the other being the polaron and there is no anomaly in the chain. All systems studied here have periodic boundary conditions and the quasi-particles cycle from one end to the other, so we stacked up three copies of the system to smooth the visualization of the events occurring near the boundaries.

In these cases, the more massive bipolaron is hit from behind by the polaron. The difference between this two cases is the electric field strength: in Figure 6, the bipolaron remains in a subsonic regime; in Figure 7, it gets faster than that, due to a stronger field.^{22,23} In both scenarios, the polaron recoils, as in the first figure, and the bipolaron goes ahead. After rebounding from the first collision, the polaron frontally collides with the bipolaron, recoiling once again. The erratic movement observed between these two collisions is due to phonon interactions, which have more pronounced effects on quasi-particles of small velocities.

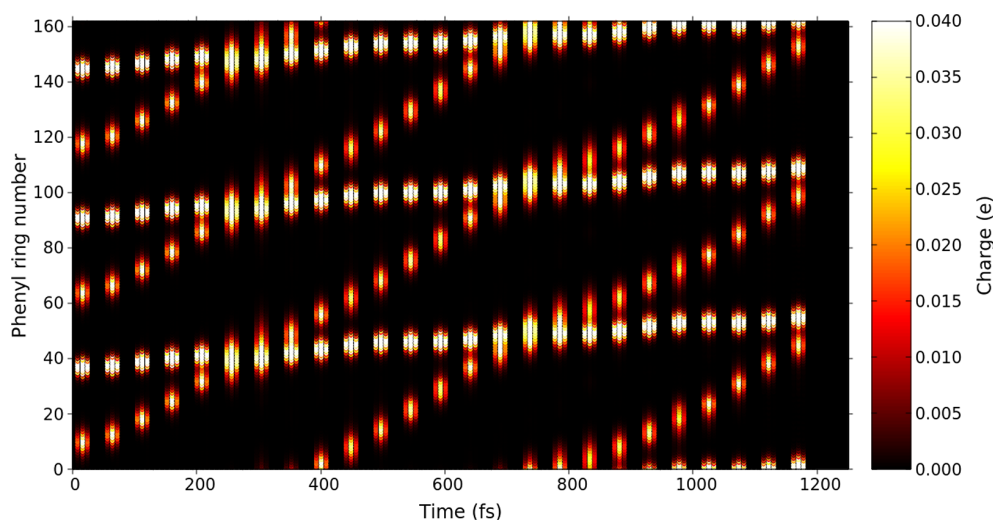


Figure 8. Polaron going through a bipolaron twice—between 250 and 350 fs and again between 700 and 800 fs.

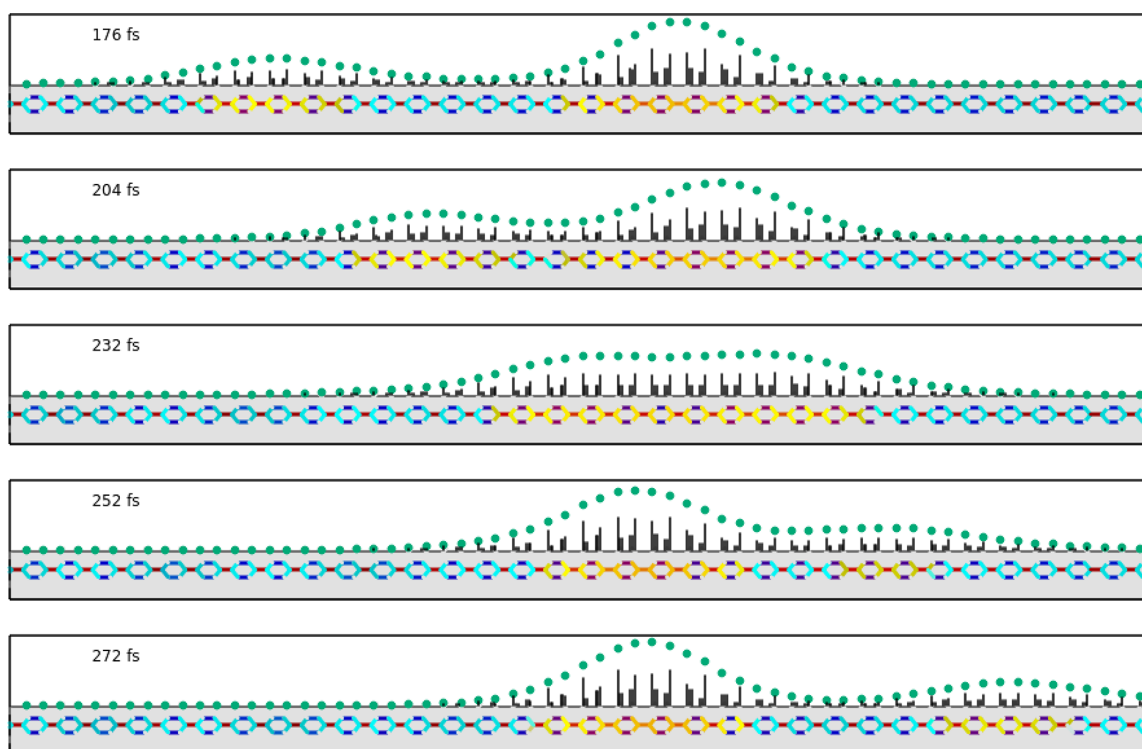


Figure 9. Detailed view of the overtake in five snapshots. The green dots are the sums of each three closer black bars, which are the charges on each site. The lower part represents the bonds in the chain: yellow to red are stretched bonds and blue to violet are shortened ones.

There are situations, though, in which the polaron passes through the bipolaron and goes beyond it, as is shown in Figure 8.

This only happens in simulations of the PPP system, not in those of the PA system.

A more detailed view is given in Figure 9, which shows five snapshots of the system: approach, merging, unstable state, ejection and departure. In the upper part of each snapshot, the charge density distribution is represented in two ways: black vertical lines give the charge in each site and green dots are the sums of each three sites in almost the same line (half of a phenyl ring). The lower part of each snapshot shows the lattice

with bonds deformations—blue to violet are shortened bonds and yellow to red are stretched ones.

The conditions under which this happens can be defined by two factors. The ratio between the velocities of each quasi-particle must be in a definite range and the limits of this range depend on the electric field being on or off. Figure 10 presents four variations of the second factor, with the referred ratio as a function of the applied field and highlighted in red, the values for which the overtaking takes place.

The velocities to be compared (through their ratio) were taken at the instant of maximum relative velocity, in the approach, before interactions between the quasi-particles invert

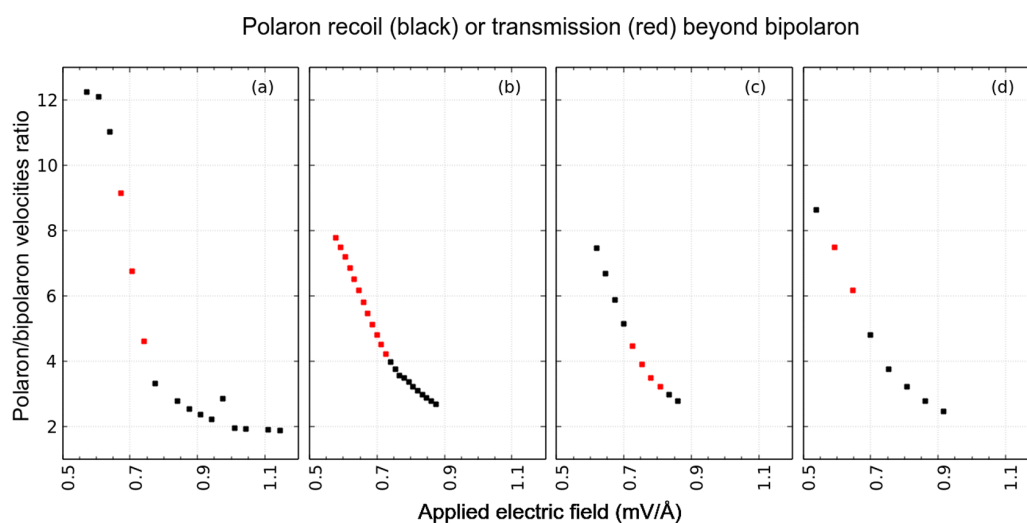


Figure 10. Condition for the overtake: correlation between electric field strength and ratio of quasi-particles velocities. Red points indicate overtaking; black points indicate recoiling. The field is switched off at 200 fs (a and b), at 160 fs (c), and at 320 fs (d).

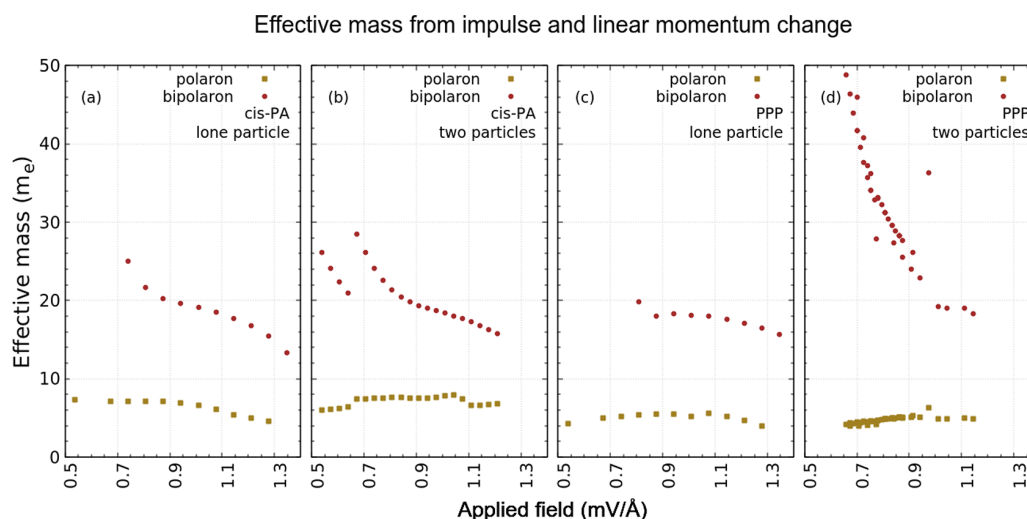


Figure 11. Effective masses, in units of the rest mass of a free electron, of polarons and bipolarons as a function of applied field strength, in *cis*-PA (a and b); and in PPP (c and d). In parts a and c, each quasi-particle is simulated alone in the chain and plotted together; in parts b and d, both quasi-particles are simulated in the same chain.

its variation rate, that is, before interactions start to stop the approach.

The variations of the electric field condition are the following. In both parts a and b of Figure 10, the field is present from the beginning of the simulation up to the beginning of the collision, at 200 fs, between the first and the second snapshots, in Figure 9. The difference between them is the time of smooth starting up and shutting down, of 6 fs in the first scenario and 4 fs in the second—the total impulse is approximately the same. In Figure 10c, the shutting down is at 160 fs, well before the interaction gets significant, and in Figure 10d, the field is kept on during the relevant event, until 320 fs. The velocities themselves are not significantly different between scenarios, due to saturation effects.

These different configurations result in different ranges of the parameter for observation of the overtaking: a polaron 4 to 10 times faster than the bipolaron in the first two parts, parts a and b; 3 to 5 times faster in part c, and 6 to 8 times faster with

the field on (part d). In *cis*-PA, the velocities of the quasi-particles never reach values bearing these relations.

Effective Masses. The problem of the effective masses of charge carriers in conjugated polymers have been addressed by purely analytical means^{10,24} and by feeding some experimental data into analytical derivations from the model.²⁵ Other computational studies only qualitatively correlate effective mass and electron–phonon coupling strength. From the data generated to study the scattering of the quasi-particles, we applied two simple protocols based on momentum conservation to calculate their inertial masses, with results compatible with analytical and semiempirical predictions.

Equating impulse (electrical force times time interval) and linear momentum change, we estimated the effective mass of each quasi-particle in each chain, PPP, and *cis*-PA. The results are shown in the set of graphs in Figure 11.

The first two graphs refer to *cis*-PA and the others to PPP. In the first and third, each set of data, for a polaron and for a

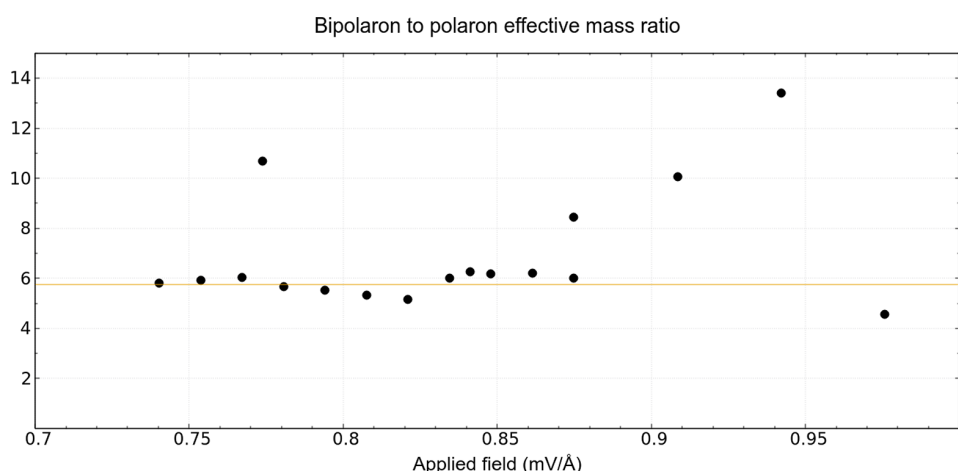


Figure 12. Effective masses ratio from bipolaron to polaron as a function of applied field strength, in collision scenarios after the switching off of the field, in PPP. The red line is the average value.

bipolaron, was generated independently and shown together for comparison. In the second and fourth, the system was loaded with both quasi-particles simultaneously. Both kinds of chain give approximately the same results.

The polaron exhibits an effective mass of 5 to 8 times the electron rest mass m_e in *cis*-PA, and of 4 to 6 times m_e in PPP, with relatively little change in relation to the impulse given to it and to the presence or absence of the other quasi-particle, in both chains.

For the bipolaron, the effective mass ranges from 15 to 30 times m_e , with decreasing impulse, in *cis*-PA, both alone and accompanied. In the PPP chain, both dependencies, with the impulse and the presence of the polaron in the same chain seem to have a more pronounced influence on the effective mass of the bipolaron, which can be up to 50 times m_e with weaker fields and the presence of a polaron.

The reasons for this sensitivity and also for the possibly stronger dependence on the quasi-particle density in the system, as can be observed in the fourth graph, must be investigated in a future work.

Another measure of the effective masses was obtained from the assumption of total linear momentum conservation in the collisions without electric field applied (scenarios a, b, and c of Figure 10) and is shown in Figure 12 as the ratio between that of the bipolaron to that of the polaron.

The estimation of the velocities of the quasi-particles before and after the collisions are hardly precise, due to the erratic character of their movement, linked to the interaction with phonons. This is probably the cause of some points so much off the mean value, in this graph. Except for these points, the relation of the bipolaron effective mass to that of the polaron has a very stable value of around 5.7.

We compared the outcomes of our approach using classical and relativistic expressions for the momentum of the quasi-particles and the differences are minimal, so the observed variations of the calculated masses are not compatible with relativistic γ correction. Besides being very large, the variations are also opposed to what would be expected from relativity considerations: the calculated effective mass gets smaller as the velocities achieved are higher, due to stronger fields. On the other hand, the variation is much more pronounced for a quasi-particle in the subsonic regime than it is in the supersonic regime.

CONCLUSIONS

The kinematics of the quasi-particles can, in general, be modeled as classical particles, provided their positions are considered to be the center of the corresponding peak in charge distribution and their movements are smoothed by time-window averaging. One exception occurs when, under specific conditions, a polaron goes through a bipolaron, analogously to a collision between two solitons. These conditions are related to the ratio of their velocities and the status of the external electric field.

When there is no applied field in the system during the collision, a polaron 3–5 times faster than the bipolaron will go through it. When the electric field is switched off just before the collision, a wider range of values of that ratio, from 4 to 10, will propitiate the going through the bipolaron by the polaron. And finally, under the presence of the electric field, the polaron must be 6–8 times faster than the bipolaron to go through it.

As the charge transport is usually a smoothly increasing function of the external electric field, these conditions imply an abrupt peak in this relation, in PPP systems containing both polarons and bipolarons.

Moreover, we have estimated the effective masses of the quasi-particles in the systems studied as being between 4 and 8 times the free electron rest mass for the polaron; and from 15 to 30 times the same unit, for the bipolaron, in most scenarios, reaching up to 50 times it, under conditions of weak impulse and high density of quasi-particles in the chain.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*(M.B.F.) E-mail: mauricio.falleiros@ueg.br

ORCID

Maurício Bellissimo Falleiros: 0000-0002-3096-2011

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support from the Brazilian Research Councils CNPq and FAP-DF.

REFERENCES

- (1) Bundgaard, E.; Krebs, F. C. Low Band Gap Polymers for Organic Photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2007**, *91*, 954–985.
- (2) Zhu, L. M.; Lei, A. W.; Cao, Y. L.; Ai, X. P.; Yang, H. X. An All-Organic Rechargeable Battery Using Bipolar Polyparaphenylene as a Redox-Active Cathode and Anode. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 567–569.
- (3) Borges, I., Jr.; Uhl, E.; Modesto-Costa, L.; Aquino, A. J. A.; Lischka, H. Insight into the Excited State Electronic and Structural Properties of the Organic Photovoltaic Donor Polymer Poly(thieno-[3,4-b]thiophene benzodithiophene) by Means of ab Initio and Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 21818–21826.
- (4) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; Mackay, K.; Friend, R. H.; Burns, P. L.; Holmes, A. B. Light-Emitting Diodes Based on Conjugated Polymers. *Nature* **1990**, *347*, 539–541.
- (5) Siringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; et al. Two-Dimensional Charge Transport in Self-Organized, High-Mobility Conjugated Polymers. *Nature* **1999**, *401*, 685–688.
- (6) Guimard, N. K.; Gomez, N.; Schmidt, C. E. Conducting Polymers in Biomedical Engineering. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 876–921.
- (7) Lu, Y. *Solitons & Polarons in Conducting Polymers*; World Scientific: Singapore, 1988.
- (8) Brédas, J. L.; Street, G. B. Polarons, Bipolarons and Solitons in Conducting Polymers. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 309–315.
- (9) Falleiros, M. B.; e Silva, G. M. Polaron and Bipolaron Stability in Paraphenylene Polymers. *J. Mol. Model.* **2017**, *23*, 59.
- (10) Su, W. P.; Schrieffer, J. R.; Heeger, A. J. Soliton Excitations in Polyacetylene. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1980**, *22*, 2099–2111.
- (11) e Silva, G. M. Electric-Field Effects on the Competition Between Polarons and Bipolarons in Conjugated Polymers. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2000**, *61*, 10777–10781.
- (12) Ribeiro, L. A., Jr.; da Cunha, W. F.; Fonseca, A. L. A.; e Silva, G. M.; Stafström, S. Transport of Polarons in Graphene Nanoribbons. *J. Phys. Chem. Lett.* **2015**, *6*, 510–514.
- (13) Ribeiro, L. A., Jr.; Stafström, S. Polaron Stability in Molecular Semiconductors: Theoretical Insight into the Impact of the Temperature, Electric Field and the System Dimensionality. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 8973–8982.
- (14) An, Z.; Di, B.; Wu, C. Q.; et al. Inelastic Scattering of Oppositely Charged Polarons in Conjugated Polymers. *Eur. Phys. J. B* **2008**, *63*, 71–77.
- (15) Sun, Z.; Stafström, S. Bipolaron Recombination in Conjugated Polymers. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 074902.
- (16) Di, B.; Meng, Y.; Wang, Y. D.; Liu, X. J.; An, Z. Electroluminescence Enhancement in Polymer Light-Emitting Diodes through Inelastic Scattering of Oppositely Charged Bipolarons. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 9339–9344.
- (17) Ribeiro, L. A., Jr.; da Cunha, W. F.; de Oliveira Neto, P. H.; Gargano, R.; e Silva, G. M. Impurity Effects on Polaron-Exciton Formation in Conjugated Polymers. *J. Chem. Phys.* **2013**, *139*, 174903–174906.
- (18) da Cunha, W. F.; Ribeiro, L. A., Jr.; Gargano, R.; e Silva, G. M. Critical Temperature and Products of Intrachain Polaron Recombination in Conjugated Polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 17072–17080.
- (19) Heeger, A. J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J. R.; Su, W. P. Solitons in Conducting Polymers. *Rev. Mod. Phys.* **1988**, *60*, 781–850.
- (20) da Cunha, W. F.; de Oliveira Neto, P. H.; Terai, A.; e Silva, G. M. Dynamics of Charge Carriers on Hexagonal Nanoribbons with Vacancy Defects. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2016**, *94*, 014301.
- (21) Ribeiro, L. A., Jr.; da Cunha, W. F.; de Oliveira Neto, P. H.; Gargano, R.; e Silva, G. M. Dynamical Study of Impurity Effects on Bipolaron-Bipolaron and Bipolaron-Polaron Scattering in Conjugated Polymers. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 11801–11811.
- (22) Johansson, A. A.; Stafström, S. Nonadiabatic Simulations on Polaron Dynamics. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2004**, *69*, 235205.
- (23) Xiao-Jing, L.; Kun, G.; Yuan, L.; Jian-Hua, W.; Shi-Jie, X. Two-Step Dissociation of a Polaron in Conjugated Polymers. *Chin. Phys.* **2007**, *16*, 2091–2095.
- (24) Peeters, F. M.; Wu, X.; Devreese, J. T. Exact and Approximate Results for the Mass of a Two-Dimensional Polaron. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1988**, *37*, 933–936.
- (25) McCall, R. P.; Ginder, J. M.; Roe, M. G.; Asturias, G. E.; Scherr, E. M.; MacDiarmid, A. G.; Epstein, E. G. Massive Polarons in Large-Energy-Gap Polymers. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1989**, *39*, 10174–10178.

Bibliografia

- [1] LU, Y. *Solitons & polarons in conducting polymers*. Singapore: World Scientific, 1988.
- [2] BUNDGAARD, E.; KREBS, F. C. Low band gap polymers for organic photovoltaics. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, v. 91, p. 954–985, 2007.
- [3] ZHU, L. M.; LEI, A. W.; CAO, Y. L.; AI, X. P.; YANG, H. X. An all-organic rechargeable battery using bipolar polyparaphenylene as a redox-active cathode and anode. *Chem. Commun.*, v. 49, p. 567–569, 2013.
- [4] BORGES Jr., I.; UHL, E.; MODESTO-COSTA, L.; AQUINO, A. J. A.; LÍSCHKA, H. Insight into the excited state electronic and structural properties of the organic photovoltaic donor polymer poly(thieno[3,4-b]thiophene benzodithiophene) by means of ab initio and density functional theory. *J. Phys. Chem. C*, v. 120, p. 21818–21826, 2016.
- [5] BURROUGHES, J. H.; BRADLEY, D. D. C.; BROWN, A. R.; MARKS, R. N.; MACKAY, K.; FRIEND, R. H.; BURNS, P. L.; HOLMES, A. B. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, London, v. 347, p. 539–541, 1990.

- [6] SIRRINGHAUS, H.; BROWN, P. J.; FRIEND, R. H.; NIELSEN, M. M.; BECHGAARD, K.; LANGEVELD-VOSS, B. M. W.; SPIERING, A. J. H.; JANSSEN, R. A. J.; MEIJER, E. W.; HERWIG, P.; de Leeuw, D. M. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, London, v. 401, p. 685–688, 1999.
- [7] GUIMARD, N. K.; GOMEZ, N.; SCHMIDT, C. E. Conducting polymers in biomedical engineering. *Prog. Polym. Sci.*, v. 32, p. 876–921, 2007.
- [8] BRÉDAS, J. L.; STREET, G. B. Polarons, bipolarons and solitons in conducting polymers. *Acc. Chem. Res.*, v. 18, p. 309–315, 1985.
- [9] SU, W. P.; SCHRIEFFER, J. R.; HEEGER, A. J. Soliton excitations in polyacetylene. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 22, p. 2099–2111, 1980.
- [10] BRÉDAS, J. L.; THÉMANS, B.; ANDRÉ, J. M. Electronic structure of highly conducting poly-(p-phenylene) chains: An *Ab Initio* hartree-fock study. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 26, p. 6000–6002, 1982.
- [11] SHACKLETTE, L. W.; ELSERBAUMER, R. L.; CHANCE, R. R.; SOWA, J. M.; IVORY, D. M.; MILLER, G. G.; BAUGHRNAN, R. H. Electrochemical doping of poly-(p-phenylene) with application to organic batteries. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, v. 1982, p. 361–362, 1982.
- [12] BRÉDAS, J. L. Relationship between band gap and bond length alternation in organic conjugated polymers. *J. Chem. Phys.*, v. 82, p. 3808–3811, 1985.

- [13] SALANECK, W. R.; FRIEND, R. H.; BREDAS, J. L. Electronic structure of conjugated polymers: Consequences of electron-lattice coupling. *Physics Reports*, v. 319, p. 231–251, 1999.
- [14] DE OLIVEIRA NETO, P. H.; TEIXEIRA, J. F.; DA CUNHA, W. F.; GARGANO, R.; E SILVA, G. M. Electron–lattice coupling in armchair graphene nanoribbons. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 3, p. 3039–3042, 2012.
- [15] RIBEIRO Jr., L. A.; DA CUNHA, W. F.; FONSECA, A. L. A.; E SILVA, G. M.; STAFSTRÖM, S. Transport of polarons in graphene nanoribbons. *J. Phys. Chem. Lett.*, v. 6, p. 510–514, 2015.
- [16] DA CUNHA, W. F.; DE OLIVEIRA NETO, P. H.; TERAJ, A.; E SILVA, G. M. Dynamics of charge carriers on hexagonal nanoribbons with vacancy defects. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 94, p. 014301, 2016.
- [17] HEEGER, A. J.; KIVELSON, S.; SCHRIEFFER, J. R.; SU, W. P. Solitons in conducting polymers. *Rev. Mod. Phys.*, v. 60, p. 781–850, 1988.
- [18] E SILVA, G. M. Electric-field effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymers. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 61, n. 16, p. 10777–10781, 2000.
- [19] LIMA, M. P.; E SILVA, G. M. Dynamical evolution of polaron to bipolaron in conjugated polymers. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 74, p. 224304, 2006.
- [20] DA CUNHA, W. F.; RIBEIRO Jr., L. A.; GARGANO, R.; E SILVA, G. M. Critical temperature and products of intrachain polaron recom-

- ination in conjugated polymers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 16, p. 17072–17080, 2014.
- [21] DA CUNHA, W. F.; ACIOLI, P. H.; DE OLIVEIRA NETO, P. H.; GARGANO, R.; E SILVA, G. M. Polaron properties in armchair graphene nanoribbons. *J. Phys. Chem. A*, v. 120, p. 4893–4900, 2016.
- [22] TEIXEIRA, J. F.; DE OLIVEIRA NETO, P. H.; DA CUNHA, W. F.; RIBEIRO JR., L. A.; E SILVA, G. M. Bond length pattern associated with charge carriers in armchair graphene nanoribbons. *J Mol Model*, v. 23, p. 293, 2017.
- [23] SILVA, G. G.; RIBEIRO JR., L. A.; PEREIRA JR., M. L.; DE ALMEIDA FONSECA, A. L.; DE SOUZA JR., R. T.; E SILVA, G. M. Bipolaron dynamics in graphene nanoribbons. *Sci. Rep.*, v. 9, p. 2909, 2019.
- [24] FALLEIROS, M. B.; E SILVA, G. M. Polaron and bipolaron stability in paraphenylene polymers. *J. Mol. Model.*, v. 23, p. 59, 2017.
- [25] PRESS, W. H.; TEUKOLSKY, S. A.; VETTERLING, W. T.; FALNER, B. P. *Numerical recipes in fortran (2nd ed.): the art of scientific computing*. New York: Cambridge University Press, 1992.
- [26] FALLEIROS, M. B.; E SILVA, G. M. Same charge polaron and bipolaron scattering on conducting polymers. *J. Phys. Chem. A*, v. 123, p. 1319–1327, 2019.
- [27] DE OLIVEIRA NETO, P. H.; DA CUNHA, W. F.; GARGANO, R.; E SILVA, G. M. Molecular dynamics investigation of charge carrier density influence over mobility in conjugated polymers. *J. Phys. Chem. A*, v. 113, p. 14975–14978, 2009.

- [28] RZEPKA, E.; JIN, C. O.; LEFRANT, S. Luminescence studies in poly-paraphenylene samples. *Synth. Met.*, v. 29, p. E23–E28, 1989.
- [29] YANG, Y.; PEI, Q.; HEEGER, A. J. Efficient blue light-emitting diodes from a soluble polyparaphenylene: internal field emission measurement of the energy gap in semiconducting polymers. *Synth. Met.*, v. 78, p. 263–267, 1996.
- [30] COROPCEANU, V.; CORNIL, J.; DA SILVA, D. A.; OLIVIER, Y.; SILBEY, R.; BRÉDAS, J.-L. Charge transport in organic semiconductors. *Chem. Rev.*, v. 107, p. 926–952, 2007.
- [31] WANG, X.; OUYANG, Y.; LI, X.; WANG, H.; GUO, J.; ; DAI, H. Room-temperature all-semiconducting sub-10-nm graphene nanoribbon field-effect transistors. *Phys. Rev. Lett.*, v. 100, p. 206803, 2008.
- [32] HULTELL, M.; STAFSTRÖM, S. Impact of ring torsion on the intrachain mobility in conjugated polymers. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 75, p. 104304, 2007.
- [33] JOHANSSON, A. A.; STAFSTRÖM, S. Nonadiabatic simulations on polaron dynamics. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, v. 69, p. 235205, 2004.
- [34] XIAO-JING, L.; KUN, G.; YUAN, L.; JIAN-HUA, W.; SHI-JIE, X. Two-step dissociation of a polaron in conjugated polymers. *Chin. Phys.*, v. 16, p. 2091–2095, 2007.