

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Tese de Doutorado

**A Influência dos Processos de Fotoexcitação e
Difusão na Dinâmica de Quasi-partículas em
Semicondutores Orgânicos**

GUILHERME MORAIS DE CARVALHO

ORIENTADOR:

Prof. Dr. Pedro Henrique de Oliveira Neto

Brasília-DF
Janeiro de 2014.

A Influência dos Processos de Fotoexcitação e Difusão na Dinâmica de Quasi-partículas em Semicondutores Orgânicos

Por

Guilherme Morais de Carvalho

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

Aprovada por:

Prof. Dr. Pedro Henrique de Oliveira Neto (Orientador)

IF-Universidade de Brasília

Prof. Dr. Wiliam Ferreira da Cunha

IF-Universidade de Brasília

Prof. Dr. Jonathan Fernando Teixeira

IFB - Instituto Federal de Brasília

Prof. Dr. João Batista Lopes Martins

IQ-Universidade de Brasília

Prof. Dr. Geraldo José da Silva

IF-Universidade de Brasília

Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho

Coordenador de Pós-Graduação

Instituto de Física - Universidade de Brasília

Brasília, janeiro de 2014.

“Hoje me sinto mais forte, mais feliz quem sabe. Só levo a certeza de que muito pouco eu sei, ou nada sei...”

Almir Sater

Agradecimentos

A Deus por fazer todos os meus sonhos se tornarem realidade.

À minha esposa Amanda pelo amor e carinho, e por sempre me fazer lembrar que o objetivo da vida é ser feliz.

Aos meus pais, Diógenes e Elza, e meus irmãos, Philippe e Alexandre por todo apoio e incentivo que me deram ao longo da minha história.

Aos professores Pedro Henrique de Oliveira Neto, Wiliam Ferreira da Cunha e Jonathan Fernando Teixeira pela competência, paciência e amizade. Aos professores Geraldo Magela e Silva, João Batista Lopes Martins e Geraldo José da Silva por contribuírem com o sucesso deste trabalho.

Aos meus amigos do curso de Física que cativaram a minha amizade.

À PMDF pelo apoio e respeito.

Resumo

Utilizando-se o Hamiltoniano da versão modificada do modelo Su-Schrieffer-Heeger investigou-se a criação de éxcitons e sua posterior dinâmica em polímeros conjugados. O modelo foi modificado para levar em consideração efeitos de temperatura, campo elétrico externo, interação entre cadeias, processos de fotoexcitação e impurezas. Foi analisado o comportamento de éxcitons tripleto considerando-se a dinâmica molecular de Ehrenfest para descrever a evolução temporal do sistema. Baseado em dados de amplitude e frequência, foi possível estabelecer distinção entre as respostas de dipolo oscilante, na criação dessas quasi-partículas, para diferentes excitações e temperaturas fora zero absoluto. No que concerne a dinâmica de éxcitons apenas sob a influência da temperatura foi possível caracterizar o processo difusivo dessas quasi-partículas onde observou-se que o efeito oriundo do “random walk” é dominante ao da diferença de concentração.

Abstract

Using the Hamiltonian of a modified version of the Su-Schrieffer-Heeger model, we investigated the creation of excitons and their subsequent dynamics in conjugated polymers. The model was modified to take into account temperature effects as well as external electric field, interchain interactions, photoexcitation processes and impurities. In order to describe the time evolution of the system, the behavior of triplet excitons was analyzed in the scope of the Ehrenfest molecular dynamics. Based on amplitude and frequency data, it was possible to establish a distinction between the response of different oscillating dipoles depending on the given excitation and temperature considered, provided nonzero thermal regimes were applied. When it comes to the excitons dynamics solely considering temperature, it was possible to characterize the diffusive process of the quasi-particles as being mainly due to “random walk” effect, rather than being primarily originated from a concentration gradient.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Histórico	1
1.2	Quasi-Partículas: Sólitons, Pólarons e Bipólarons	5
1.3	Junção P-N e seu Equivalente Orgânico	9
1.4	Comprimento de Difusão	13
1.5	O Problema	15
1.6	Objetivos	18
2	Modelo	20
2.1	Modelo SSH	20
2.1.1	Caso Estacionário	21
2.1.2	Evolução Temporal	25
2.2	Modificações do Modelo SSH	27
2.2.1	Campo Elétrico	27
2.2.2	Equação de Langevin - Inclusão da Temperatura	28
2.2.3	Impurezas	30
2.2.4	Interação entre Cadeias	32
3	Resultados	33
3.1	Efeitos de Temperatura	33
3.2	Criação de Éxcitons	47

3.3	Influência da Fotoexcitação na Dinâmica de Éxcitons	53
4	Conclusões e Perspectivas	57
5	Apêndice	61
5.1	Problema de Muitos Corpos	61
5.2	Princípio da Antissimetria	64
5.3	Determinantes de Slater	66
5.4	Segunda Quantização	68
6	Artigo Publicado	74
	Referências Bibliográficas	79

Lista de Figuras

1.1	LED orgânico em funcionamento. Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/OLED . . .	4
1.2	Amostra de uma célula fotovoltaica orgânica. Fonte: http://www.ecofriend.com . . .	5
1.3	Representação esquemática da mudança de fase no padrão das ligações verificado localmente em uma cadeia, sóliton.	6
1.4	Representação esquemática do encurtamento no padrão das ligações da rede verificado localmente em uma cadeia.	7
1.5	Esquema de bandas de energia de um poliacetileno na presença de um pólaron. . .	7
1.6	Diagrama característico dos níveis de energia do poliacetileno na presença de um bipólaron.	8
1.7	Níveis de energia em uma junção P-N inorgânica. ε_{Fe} e ε_{Fh} denotam os níveis de quasi-Fermi nos semicondutores do tipo N e tipo P, respectivamente. A diferença entre as energias de quasi-Fermi determinam a tensão de circuito aberto(V_{OC}) sob a incidência de luz. A absorção de fótons com energia média maior do que o gap em ambos os lados da junção P-N (passo 1) é seguida por termalização dos portadores de carga (passo 2). Portadores minoritários (elétrons no semicondutor do tipo p e buracos no semicondutor do tipo n) difundem ao longo do dispositivo e se acumulam no outro lado da junção onde se tornam portadores majoritários (passo 3) originando assim um sistema semicondutor clássico.	10

1.8	Níveis de energia em uma junção D-A orgânica. IP (D) e EA (A) denotam o potencial de ionização (HOMO) da camada molecular doadora e a afinidade eletrônica (LUMO) da camada molecular aceitadora, respectivamente. A absorção de fótons com uma energia média maior do que o gap (passo 1) é seguida de termalização e a formação de éxcitons (passo 2). Eles difundem pela cadeia da macromolécula (passo 3) onde são dissociados e só então dão origem a cargas efetivamente (passo 4). A diferença entre IP (D) e EA (A) determina a tensão de circuito aberto (V_{OC}). Os delta denotam os intervalos de energia entre os valores dos potenciais de ionização para HOMO e afinidades eletrônicas para LUMO.	12
2.1	Representação esquemática do poliacetileno.	21
3.1	Evolução temporal da temperatura “medida”. Pólaron positivo banho térmico à 1K e campo elétrico de 1,3mV/Å. Vermelho: Pólaron preso por uma impureza. Não há movimento da quasi-partícula. Verde: Pólaron sem impureza. Há movimento da quasi-partícula.	35
3.2	Evolução temporal da densidade de carga para um pólaron livre acelerado por um campo elétrico de 1,3 mV/Å.	37
3.3	Cadeia de 80 sítios totalmente dimerizada termalizando em 4 temperaturas distintas. Vermelho: Banho a 1K, termalização a 1,05K em 760fs. Verde: Banho a 2K, termalização a 2,10K em 764 fs. Azul: Banho a 3K e termalizado a 3,15K em 764 fs. Rosa : Banho a 4K, termalizado a 4,20k em 764 fs. Todas as curvas foram ajustadas por mínimos quadrados.	38
3.4	Termalização de quasi-partículas. Banho térmico à 1K, ausência de campo elétrico externo e de impureza. Verde: Curva de termalização do polaron (caminho percorrido: 166,8 Å em 4ps). Vermelho: Curva de termalização do exciton (caminho percorrido 32,9 Å em 4ps). O pólaron termaliza à temperatura maior que o exciton.	40
3.5	Curvas de termalização para diferentes sistemas com um único éxciton numa cadeia de 80 sítios com temperatura de banho térmico de 10K.	41

3.6	O gráfico mostra a posição em função do tempo de um éxciton em diferentes evoluções. As simulações foram feitas para o caso de um éxciton numa cadeia de 80 sítios com temperatura de banho térmico de 10K. As cores representam a evolução temporal da posição para diferentes casos com essas condições iniciais. .	42
3.7	Representa o caminho percorrido por éxcitons livres em cadeia polimérica de 80 sítios a diferentes temperaturas.	43
3.8	O gráfico apresenta o caminho percorrido em função da temperatura do banho térmico. Em vermelho, tem-se 80 sítios e um éxciton presente na cadeia. Em azul, verifica-se 160 sítios com dois éxcitons livres. Devido a condição de contorno periódica os dois casos possuem a mesma densidade de éxcitons, porém no segundo caso os éxcitons podem se aproximar e portanto interagir de forma mais efetiva. .	44
3.9	A figura apresenta a evolução temporal da densidade de spin de 3, 2 e 1 éxcitons em a, b e c respectivamente. O comportamento é análogo em todos os casos. Não se observa efeito de difusão nesta escala de tempo.	45
3.10	Níveis de energia do éxciton na excitação HOMO-LUMO a 0K.	48
3.11	Níveis de energia do éxciton na excitação HOMO-LUMO a 50K.	50
3.12	Evolução temporal do parâmetro de ordem do éxciton no caso da excitação HOMO-LUMO a 50K.	52
3.13	Perfil da densidade de carga em instantes distintos.	52
3.14	(a) Evolução temporal do parâmetro de ordem do éxciton no caso da excitação HOMO-LUMO+1 a 50K. (b) Perfil da densidade de carga ao longo da cadeia. . .	55
3.15	(a) Evolução temporal do parâmetro de ordem do éxciton no caso da excitação HOMO-1-LUMO+1 a 50K. (b) Perfil da densidade de carga ao longo da cadeia. .	55
5.1	Sistema de coordenadas moleculares.	62

Capítulo 1

Introdução

Este capítulo tem como finalidade apresentar um breve histórico da evolução e conceitos de semicondutores orgânicos, suas vantagens frente ao equivalente inorgânico e os principais desafios a serem enfrentados por essa tecnologia. Definem-se os conceitos de éxitons e comprimento de difusão e elucida-se sua importância para o objeto de estudo. Por fim, explica-se o funcionamento do equivalente à junção P-N para semicondutores orgânicos, suas singularidades e os principais fatores que fazem com que esses sistemas sejam estudados pela comunidade científica, em todo o mundo.

1.1 Histórico

O conceito de macromolécula foi inicialmente proposto por Hermann Staudinger no início da década de 1920. Ao contrário das ideias dominantes, Staudinger acreditava na possibilidade de se sintetizar moléculas, promovendo grande número de ligações entre sítios, o que formaria macro estruturas de monômeros interligados chamadas de polímeros. Posteriormente, em 1953, Staudinger foi agraciado com o Nobel em química. Em 1935, Wallace Carothers sintetizou, pela primeira

vez, o nylon em um estudo de reações de polimerização. Sua pesquisa mostrou o grande potencial industrial dos polímeros sintéticos, o que logo tornou-se realidade. A síntese desses materiais foi amplamente conduzida por Karl Ziegler e Giulio Natta na década de 50. Estes pesquisadores estudaram catalisadores no processo de síntese de polímeros e obtiveram importantes resultados que resultaram no Nobel de química em 1963. Outra grande contribuição na área de polímeros sintéticos foi dada por Paul Flory que, em 1953, publicou seu livro intitulado *Principles of Polymers Chemistry*. Por suas contribuições Flory recebeu o prêmio Nobel em 1974.

Em que pese esse enorme interesse da comunidade científica por polímeros, até a década de 60 entendia-se que esses materiais tinham propriedades tipicamente isolantes, devido ao fato de não possuírem elétrons livres na camada de valência, ou seja, de serem saturados. Nessa configuração, todos os elétrons da última camada formam ligações σ , ligações mais fortes que não permitem a condução de carga na cadeia. Essa é a configuração seguida pelos sistemas orgânicos então conhecidos, dos quais os polímeros são representantes. No início dos anos 60, entretanto, Fred Wudl sintetiza, pela primeira vez, sais de tetratiofulvaleno, um sistema no qual os elétrons se encontram livres a ponto de caracterizá-lo como um composto doador de elétrons. A partir da consolidação da existência de sistemas orgânicos doadores e aceitadores de elétrons concebe-se, assim, o desenvolvimento de uma eletrônica baseada em materiais orgânicos.

Tradicionalmente, a fabricação de componentes eletrônicos — transistores, diodos, diodos emissores de luz — utiliza-se de materiais inorgânicos como silício, germânio e arseneto de gálio. A tecnologia de eletrônica inorgânica baseia-se na composição de estruturas ricas em elétrons com outros compostos fortemente deficientes nesse tipo de partícula. A partir da contribuição de Wudl, um análogo estrito para eletrônica orgânica pôde ser desenhado. Bastava que se obtivessem outras moléculas com propriedades desejáveis de alta mobilidade de carga, além de

sistemas orgânicos doadores e aceitadores de elétrons.

Nos anos setenta o embrião desse tipo de sistema orgânico condutor foi obtido pelo grupo de pesquisa do professor Hideki Shirakawa. Em 1977 eles sintetizaram uma macromolécula constituída de acetilenos, o poliacetileno [1]. Ao contrário dos polímeros conjugados convencionais, percebeu-se que esse material apresentava conjugação de ligações químicas, isso é, exibia alternância entre ligações simples e duplas. Rapidamente concluiu-se que tal configuração era responsável por um comportamento pouco usual nas propriedades eletrônicas do poliacetileno. Naturalmente, a diferença entre as propriedades eletrônicas apresentadas em condutores orgânicos e inorgânicos decorre diretamente da diferença entre o mecanismo de transporte observado em cada tecnologia.

O poliacetileno foi primeiramente caracterizado e estudado pelos cientistas Alan Heeger e Alan MacDiarmid juntamente com Shirakawa. A partir do estudo desse polímero descobriu-se que todos os sistemas orgânicos com as mesmas características de alternância entre ligações simples e duplas — conjugação — em sua cadeia principal são condutores quando dopados. A descoberta dessa nova classe de materiais abriu uma alternativa para a fabricação de componentes eletrônicos. No ano de 2000, os três cientistas, Hideki Shirakawa, Alan Heeger e Alan MacDiarmid, dividiram o Prêmio Nobel de Química, o que significou o reconhecimento da importância de investigações na área de polímeros condutores e dos desenvolvimentos tecnológicos subsequentes [2].

No início dos anos noventa, a fabricação de componentes, eletrônicos utilizando como matéria prima os polímeros conjugados, tornou-se mais presente em virtude do baixo custo de processamento desse material aliado a sua eficiência satisfatória. As principais vantagens dos semicondutores orgânicos, frente aos seus concorrentes inorgânicos, além do baixo custo de processamento, é que são plásticos altamente flexíveis e possuem peso reduzido, além de possuírem matéria prima abun-

dante e de fácil acesso na natureza com impacto ambiental relativamente pequeno quando comparado a extração e utilização de minerais como o silício.

Nas últimas duas décadas, a ciência e a engenharia de semicondutores orgânicos avançaram a passos largos no desenvolvimento de novos materiais. Foram criados e aperfeiçoados inúmeros dispositivos eletrônicos orgânicos, Figuras 1.1 e 1.2. Dentre as diversas aplicações possíveis para os polímeros condutores pode-se destacar a fabricação de OLED's (*Organic Light Emission Diode*), de OFET'S (*Organic Field Effect Transistors*) e dos OPV's (*Organic Photovoltaic Cells*), [3, 4, 5, 6].

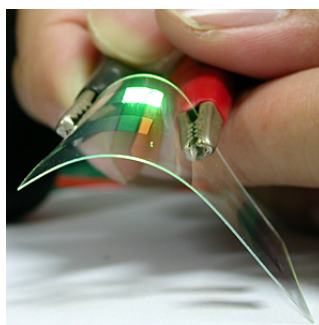


Figura 1.1: LED orgânico em funcionamento. Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/OLED>.

Células solares fabricadas com polímeros conjugados têm sido foco de estudos devido ao grande potencial para a indústria e a substituição das convencionais. Além do baixo custo, as células solares orgânicas possuem pontos favoráveis como a baixa toxicidade, propriedades eletrônicas e mecânicas melhor ajustáveis, assim como a já citada facilidade de fabricação. Apesar do vultuoso esforço já dedicado aos condutores orgânicos, há constante possibilidade de aumento da eficiência e redução de custo no desenvolvimento dos dispositivos baseados nessa tecnologia. Esse ainda é um tema que causa fascínio em pesquisadores da área e em pessoas curiosas acerca do futuro da eletrônica. Para isso, entretanto, deve-se primeiramente compreender o processo de transporte de carga, que neste caso ao invés de ser decorrência do fluxo de elétrons e buracos, é mediado por estruturas peculiares resultante da interação de elétrons com a rede — são as chamadas quasi-partículas.

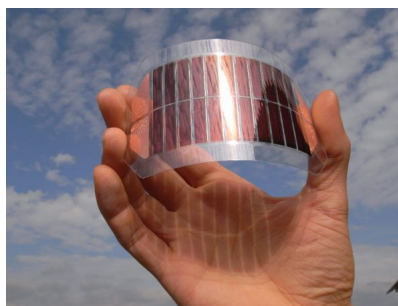


Figura 1.2: Amostra de uma célula fotovoltaica orgânica. Fonte: <http://www.ecofriend.com>.

1.2 Quasi-Partículas: Sólitons, Pólarons e Bipólarons

As inúmeras vantagens técnicas que a eletrônica orgânica leva sobre a inorgânica decorre, principalmente do processo diferenciado de condução apresentado pela primeira. No início da década de 1960, constatou-se que semicondutores dimerizados submetidos a uma excitação do tipo elétron-buraco poderiam apresentar uma nova forma de transporte de carga. Observou-se diferentes resultados experimentais relativos ao transporte de carga em polímeros conjugados, surgindo a necessidade de propor mecanismos de condução diferentes daqueles utilizados para caracterizar este fenômeno em condutores convencionais.

Foi proposto, em 1979 por Su, Schrieffer e Heeger, um modelo para o mecanismo de condução em polímeros conjugados, conhecido como modelo SSH. Nessa teoria, o condutor orgânico passa a ser constituído de cadeias infinitas. Nesta aproximação, a degeneração do estado fundamental propiciou a geração de defeitos estruturais que poderiam ser criados por perturbações — dopagem. Logo, a ocorrência de defeitos topológicos no processo de polimerização passa a ser comum. Esses defeitos alteram o perfil de dimerização da cadeia polimérica gerando formas específicas de configuração dos grupos CH e alterações na nuvem eletrônica das macromoléculas. A presença desses defeitos na cadeia gera alta condutividade e outros diferentes fenômenos de transporte de carga em polímeros conjugados. Com isso, o defeito

adquire a propriedade de propagar-se livremente pela cadeia.

Quando uma cadeia polimérica com essas características é sujeita a campo elétrico externo, caso haja um defeito e esse possua carga, ele movimentar-se-á ao longo da cadeia. Logo esses defeitos se comportam como portadores de carga convencionais e, por essa razão, recebem o nome de quasi-partículas. Importante ressaltar que essas entidades possuem massa efetiva muito pequena, da ordem da massa de um elétron, o que as caracteriza como partículas quânticas.

Considerando, então, que uma quasi-partícula se origina da interação entre a vibração da rede e a nuvem eletrônica da macromolécula, em polímeros condutores, pode-se caracterizar uma mudança no padrão de ligações da cadeia principal como um defeito na rede chamado sóliton. Assim, o sóliton é um defeito responsável pela mudança de fase no padrão das ligações verificado localmente em uma cadeia, Figura 1.3. Para o espectro de energia, um estado é formado no centro do *gap*. Em um estado ocupado por apenas um elétron tem-se um sóliton neutro, porém com spin $1/2$. Para um nível energético desocupado ou ocupado por dois elétrons, tem-se um sóliton com carga ($\pm e$) e spin nulo.

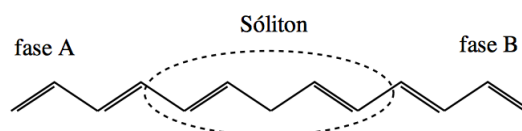


Figura 1.3: Representação esquemática da mudança de fase no padrão das ligações verificado localmente em uma cadeia, sóliton.

A solução do tipo sóliton surge naturalmente para o trans-poliacetileno considerado no trabalho original de Su, Schrieffer e Heeger em 1979. No entanto, a explicação do mecanismo de condutividade baseada apenas em sólitons não é suficiente para entender o mecanismo de transporte de carga na maioria dos polímeros de interesse tecnológico que é conhecido atualmente. Por haver macromoléculas em que os portadores de carga possuem spin, em tais materiais esses portadores não

são apenas sólitons mas uma combinação dessas quasi-partículas que formam os chamados Pólarons e Bipólarons.

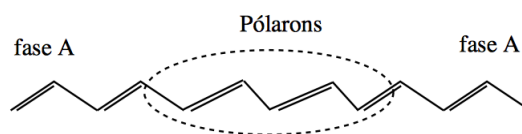


Figura 1.4: Representação esquemática do encurtamento no padrão das ligações da rede verificado localmente em uma cadeia.

Para condutores orgânicos, o pólaron é uma quasi-partícula que surge por ocasião da interação elétron-fônon manifestada na forma de uma distorção da rede. Logo, essa quasi-partícula é tratada como uma alteração na rede responsável pela polarização de uma região da cadeia, resultando em uma modificação de curto alcance na configuração espacial dos átomos de carbono, Figura 1.4. Nessas macromoléculas, o pólaron pode ser tratado também como um estado ligado de um par de sólitons, sendo um deles carregado e o outro neutro. Essa quasi-partícula tem spin $1/2$ proveniente do sólito neutro e carga $\pm e$ proveniente do sólito carregado. No espectro energético, o pólaron caracteriza-se por níveis de energia próximos às bandas de condução e de valência, figura 1.5. Esse defeito representa uma quebra de simetria da cadeia, o que provoca o surgimento de um estado eletrônico localizado na região de energia entre as bandas.

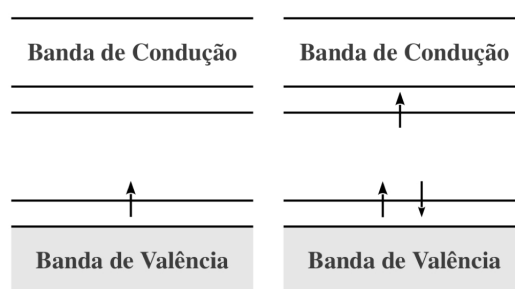


Figura 1.5: Esquema de bandas de energia de um poliacetileno na presença de um pólaron.

Outra quasi-partícula portadora de carga presente em polímeros condutores

é o bipólaron. Estes são defeitos estruturais provenientes da interação elétron-fônon, semelhantes aos pólarons. Pode-se também descrever bipólarons como um estado ligado de um par de sólitons, assim como os pólarons. A diferença é que ambos os sólitons são carregados, possuindo carga $\pm 2e$ e spin nulo. Outro entendimento, como o próprio nome diz, é o de dois pólarons em que os sólitons neutros se aniquilam. A fase de dimerização da cadeia é a mesma verificada em pólarons, além de existir dois níveis de energia estreitados no interior do *gap*, Figura 1.6.

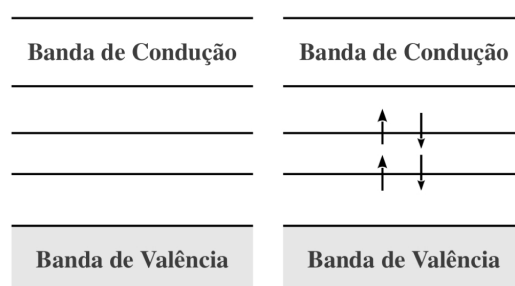


Figura 1.6: Diagrama característico dos níveis de energia do poliacetileno na presença de um bipólaron.

Sabe-se que portadores de carga em polímeros condutores são, usualmente, oriundos da interação elétrons-fônons. Diferente do que ocorre convencionalmente em semicondutores inorgânicos, em macromoléculas condutoras, o transporte de carga ocorre em virtude de defeitos na rede e a interação entre a nuvem eletrônica e a cadeia. Assim, o que se entende como quasi-partículas (sólitons, pólarons, bipólarons, éxcitons) são responsáveis pelo condução e por fenômenos físicos envolvendo o transporte e difusão de carga no interior desses componentes eletrônicos orgânicos.

Dentre as estruturas mais importantes do ponto de vista da eletrônica orgânica — e, em particular, para este trabalho — estão os éxcitons. Nesse sentido, um éxciton pode ser entendido como a quasi-partícula formada pelo estado ligado de quasi-partículas carregadas com cargas opostas. Naturalmente, diferentes tipos de éxcitons possuem comportamentos e, assim, propriedades distintas. A investigação

dessas propriedades será objeto de discussão detalhada mais adiante. No momento, com o objetivo de motivar a importância da investigação da dinâmica de éxcitons e de sua natureza, é útil verificar o funcionamento do elemento básico comum à maioria dos dispositivos eletrônicos, a saber, a junção P-N em sua versão orgânica.

1.3 Junção P-N e seu Equivalente Orgânico

A estrutura fundamental em toda a eletrônica inorgânica é a chamada junção P-N. Uma junção P-N, de maneira geral, pode se entendida como a interface entre uma superfície de um semiconductor do tipo P e outra superfície de um semiconductor do tipo N. Um semiconductor do tipo P (*Positivo*) é aquele no qual, a partir de um processo de dopagem, é agregado ao material átomos que aumentam o número de portadores de carga positivas livres. Analogamente um semiconductor do tipo N (*Negativo*) é aquele no qual o processo de dopagem fornece ao material portadores de carga livres negativos.

Na junção P-N de materiais semicondutores inorgânicos formam-se regiões com excesso de elétrons (N) e regiões com excesso de buracos (P). Então, obtém-se o efeito desejado conectando adequadamente o material P ao material N. Como existe uma diferença de concentração de portadores móveis de ambos lados da junção, inicialmente haverá uma difusão de elétrons livres do lado N para o lado P e ao mesmo tempo os buracos se difundirão do lado P para o lado N. Como consequência aparecerão íons positivos não neutralizados no lado N e íons negativos não neutralizados no lado P. Surge então, uma região que não tem cargas livres, a chamada região de depleção, Figura 1.7. Sendo os dois lados da junção P-N uniformemente dopados, o campo elétrico fora da região de depleção é zero[7].

Enquanto a física da junção P-N convencional é vastamente difundida e bem entendida na comunidade científica, seu efeito equivalente em semicondutores

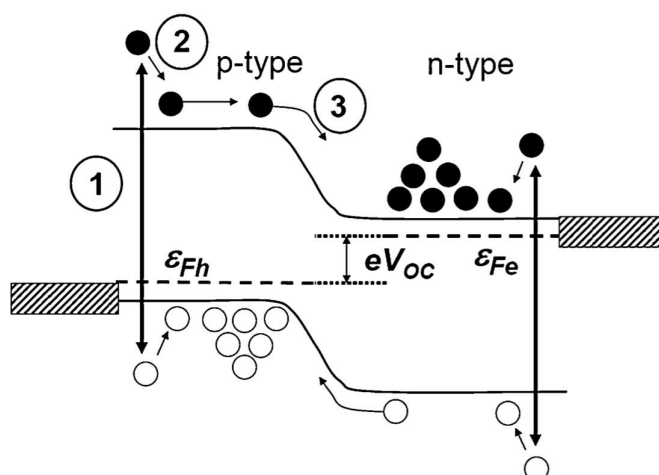


Figura 1.7: Níveis de energia em uma junção P-N inorgânica. ε_{Fe} e ε_{Fh} denotam os níveis de quasi-Fermi nos semicondutores do tipo N e tipo P, respectivamente. A diferença entre as energias de quasi-Fermi determinam a tensão de circuito aberto (V_{OC}) sob a incidência de luz. A absorção de fótons com energia média maior do que o gap em ambos os lados da junção P-N (passo 1) é seguida por termalização dos portadores de carga (passo 2). Portadores minoritários (elétrons no semiconductor do tipo p e buracos no semiconductor do tipo n) difundem ao longo do dispositivo e se acumulam no outro lado da junção onde se tornam portadores majoritários (passo 3) originando assim um sistema semiconductor clássico.

orgânicos é ainda uma fronteira da ciência a ser estudada[8]. Uma das principais diferenças entre as junções orgânicas e inorgânicas está na formação dos portadores de carga livre. A absorção de fótons em semicondutores, eventualmente, dá origem a um estado ligado formado por um par elétron-buraco, o chamado éxciton. A energia de ligação de éxcitons, nos materiais orgânicos, é geralmente da ordem de 500 meV. Isto representa mais de vinte vezes a energia térmica à temperatura ambiente, 26 meV. Dessa forma, éxcitons em semicondutores orgânicos são mais estáveis e demandam maior energia para serem dissociados gerando, efetivamente, cargas livres.

Nos semicondutores inorgânicos um processo análogo leva a formação de éxcitons nos quais a energia de ligação é bem menor, próximo à energia térmica em condições normais de temperatura e pressão. Ou seja, nesses materiais, os éxcitons oriundos da absorção de fótons, são rapidamente dissociados em elétrons e buracos.

Por outro lado, a absorção de fótons em materiais orgânicos não leva diretamente à produção de portadores de carga livres e sim a éxcitons muito estáveis quando comparados aos seu análogo inorgânico. Nas junções P-N orgânicas, os éxcitons devem primeiramente ser dissociados na junção para então dar origem a portadores de carga livres.

Sabe-se que o movimento de portadores em semicondutores se dá por uma combinação entre os efeitos de deriva, correspondente à resposta de um portador a um campo aplicado e difusão, que diz respeito a um efeito termodinâmico decorrente da existência de um gradiente de concentração. Quando se atinge o equilíbrio verifica-se a formação de um campo elétrico que impede a difusão de mais portadores de carga de um lado para o outro. Ao incidir luz no material em questão, ocorrerá a fotogeração de elétrons e buracos, que somente será relevante quando a densidade de elétrons criados em (P) e buracos criados em (N) for significativa quando comparada à densidade de portadores minoritários. Estes portadores, quando perto da junção, serão acelerados pelo potencial da própria junção num processo de deriva, e quando estiverem longe seu movimento será regido pelo processo de difusão.

Outra importante diferença entre a junção inorgânica e seu equivalente orgânico é que, enquanto no primeiro caso a estrutura física é composta de sólidos cristalinos de diferentes dopagens justapostos, as junções orgânicas são formadas a partir de um par de *moléculas* justapostas: uma delas chamadas de molécula aceitadora e a outra de doadora. Naturalmente, os termos “doador” e “aceitador” dizem respeito à afinidade de cada molécula liberar e receber carga elétrica.

Na Figura 1.8 tem-se a representação esquemática do processo de criação de portadores de carga livres em uma junção P-N orgânica. O potencial de ionização da camada molecular doadora, representada por IP (D), corresponde ao orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO - *highest occupied molecular orbital*). A afinidade eletrônica da camada da molécula aceitadora está representada por

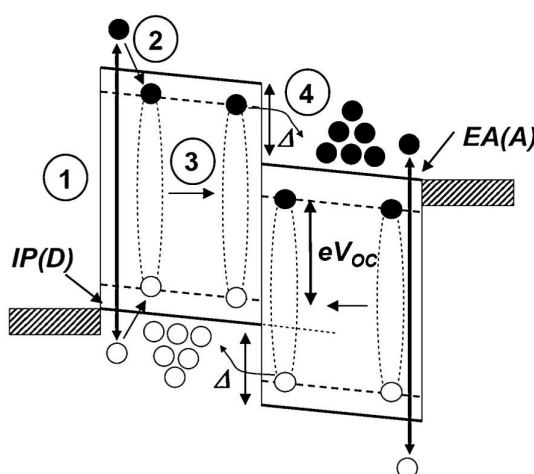


Figura 1.8: Níveis de energia em uma junção D-A orgânica. $IP(D)$ e $EA(A)$ denotam o potencial de ionização (HOMO) da camada molecular doadora e a afinidade eletrônica (LUMO) da camada molecular aceitadora, respectivamente. A absorção de fótons com uma energia média maior do que o gap (passo 1) é seguida de termalização e a formação de éxcitons (passo 2). Eles difundem pela cadeia da macromolécula (passo 3) onde são dissociados e só então dão origem a cargas efetivamente (passo 4). A diferença entre $IP(D)$ e $EA(A)$ determina a tensão de circuito aberto (V_{OC}). Os Δ denotam os intervalos de energia entre os valores dos potenciais de ionização para HOMO e afinidades eletrônicas para LUMO.

$EA(A)$ e corresponde ao orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO - *lowest unoccupied molecular orbital*). Na primeira etapa verifica-se a absorção de fótons com energia média ligeiramente maior que a do gap. Em seguida o sistema relaxa formando os éxcitons — etapa 2. Estes, por sua vez difundem para a interface doador-aceitador — etapa 3 — onde são dissociados gerando portadores de carga livres — etapa 4.

A fotogeração pode, portanto, se dar dentro de uma mesma cadeia, originado o chamado “intrachain éxciton” ou entre cadeias distintas, caso em que é criado o “interchain éxciton”. No primeiro caso, o par elétron buraco se localiza espacialmente em uma das moléculas, enquanto que no segundo temos um buraco na molécula doadora acoplado ao elétron na molécula aceitadora. Esse par de possibilidades é também uma marcante diferença entre junções orgânicas e seu equivalente inorgânico, que só admite a hipótese de éxciton criado em um lado da junção. Nesse

sentido, a investigação das propriedades e do comportamento de éxcitons é de fundamental importância para o estudo de junções P-N orgânicas.

Em placas solares orgânicas têm-se camadas de material orgânico que funcionam de forma equivalente à junção P-N dos elementos semicondutores inorgânicos. No entanto, enquanto que em componentes eletrônicos, à base de semicondutores inorgânicos, a principal dificuldade está em coletar os portadores de carga minoritários antes que eles se recombinem, nos semicondutores orgânicos o objetivo é dissociar os éxcitons antes de eles decaírem para o estado fundamental. O desafio está em promover uma difusão rápida às superfícies doador (D) e aceitador (A) onde a dissociação dos éxcitons é mais eficiente.

Em suma, no que diz respeito a um bom desempenho de junções orgânicas, é de central importância estudar o deslocamento máximo ao qual os éxcitons são submetidos por efeitos térmicos, bem como os efeitos que alteram esta quantidade. Nesse sentido, o estudo do comprimento máximo atingido por um éxciton é uma boa medida da probabilidade de dissociação dessa estrutura, pois quanto maior essa distância, maior é a chance do encontro com um centro espalhador.

1.4 Comprimento de Difusão

Com o objetivo de separar os portadores de carga (elétron e buraco), o éxciton deve migrar para superfície doador e aceitador (D e A), onde esse processo ocorre com maior eficiência. No entanto, como os éxcitons são portadores de carga neutros, seu movimento não se influencia por eventual campo elétrico fraco que possa surgir. Dessa forma, o efeito que rege o movimento dos éxcitons é de origem termodinâmica — a chamada difusão.

Para adequada utilização de um éxciton, como posterior fonte de portadores de carga, é fundamental que tal estrutura atinja a interface D ou A, antes que decaia

para o estado fundamental. Neste trabalho defini-se como comprimento de difusão (λ) o deslocamento total percorrido pelo éxciton antes de tal estrutura colapsar. A importância dessa definição reside no fato de que, para que uma junção P-N orgânica seja efetiva, no sentido de ser capaz de prover carga livre a um dado sistema, ela deve ser dimensionada de tal forma ao comprimento de difusão do éxciton permitir que a interface D-A seja atingida, aumentando a probabilidade de dissociação.

Muitos são os fatores que alteram o comprimento de difusão dos éxcitons. Entre eles podem ser destacados temperatura, presença de impurezas, concentração e distribuição de partículas, geometria da molécula, natureza do éxciton, tipo da excitação que o criou, entre outros. A influência de fatores como temperatura, e concentração de partículas sobre λ é decorrência da própria natureza termodinâmica dessa grandeza [9]. Da mesma maneira é razoável imaginarmos que a interação das partículas com impurezas tendam a alterar o livre caminho médio de éxcitons e, como consequência, o comprimento de difusão.

Em relação à natureza do éxciton, sabe-se que os éxcitons singleto, que são formados por portadores de carga com spin contrários, fluem pela cadeia do polímero com maior velocidade do que os éxcitons tripleto, aqueles que são formados por portadores de carga com mesmo spin. No entanto, os éxcitons singletos têm tempo de vida menor [10]. É natural esperar uma competição entre esses efeitos e, a análise do fator preponderante deve ser realizada caso a caso. De maneira análoga, como será mostrado a diante, éxcitons formados a partir de excitações diferentes tendem a apresentar propriedades distintas.

Por fim a eficiência com que os éxcitons atingem a interface D-A, eventualmente dando origem aos portadores de carga, depende diretamente da topologia do sistema estudado. Nesse sentido, deve-se entender o conceito de *envelopamento* como a característica com a qual isômeros (cadeias de polímeros com o mesmo número de carbonos) podem se organizar de maneira diferente. Estruturas com envelopamento

distintos geram distintas interações com seus vizinhos e, por consequência, alteração no comprimentos de difusão dos éxcitons.

1.5 O Problema

O mecanismo de geração de carga — a partir da criação e subsequente dissociação de éxcitons —, bem como seu transporte em fotovoltaicos inorgânicos é bem conhecido pela comunidade científica mundial. No entanto, o entendimento equivalente acerca do comportamento de éxcitons orgânicos e o transporte de carga em semicondutores dessa natureza é ainda uma fronteira da ciência moderna. Isso se dá basicamente devido à diferença entre as estruturas responsáveis pelo processo de condução em materiais orgânicos e inorgânicos, que são responsáveis por diferentes propriedades que tornam os semicondutores orgânicos atrativos.

Sabe-se que a eficiência no transporte de carga em semicondutores convencionais é limitada por efeitos térmicos devido a deformações na cadeia que ocorrem preferencialmente em estados delocalizados, os chamados fônons. Em semicondutores orgânicos [11] um processo de transporte equivalente diminuiria o livre caminho médio desses portadores de carga a comprimentos da ordem das distâncias interatômicas. Essas considerações indicam que, para materiais orgânicos, o transporte de carga se dá através de saltos entre estados localizados.

É conhecido que, em semicondutores orgânicos, diversas são as excitações não lineares resultantes de acoplamentos de elétrons e fônons. Tais estruturas são as excitações coletivas supracitadas responsáveis pelo transporte de carga em polímeros conjugados — sólitons, pólarons e bipólarons. Logo, éxcitons orgânicos originam-se da interação de quasi-partículas carregadas com sinais opostos (pólarons)[12], assim como éxcitons surgem da interação entre elétrons e buracos em semicondutores inorgânicos. Portanto, é suficientemente interessante saber que nesses sistemas

o transporte de carga é, na verdade, ativado pela interação com fônons ao invés de ser limitado por esse processo, a exemplo do que acontece em semicondutores inorgânicos. Ainda, considerando que esse mecanismo de transporte de carga vem sendo caracterizado e confirmado por experimentos na área, conclui-se que os efeitos térmicos podem promover diferentes papéis na condução em sistemas orgânicos quando comparados ao equivalente inorgânico.

Alguns parâmetros obtidos na ciência dos semicondutores inorgânicos, são aplicáveis para sistemas orgânicos ressalvadas certas condições. Efeitos térmicos e a grande variedade de éxcitons orgânicos levam o sistema a regimes em que o mecanismo de transporte de carga é ainda desconhecido. Apesar de os efeitos de temperatura serem alvo de diversos estudos teóricos e experimentais, poucos trabalhos apresentam, de fato, contribuição na descrição de excitações capazes de criar éxcitons, bem como o efeito de excitações térmicas na dinâmica das estruturas.

Outra importante diferença entre a tecnologia orgânica e inorgânica reside na maior dificuldade que cada uma enfrenta quando o objetivo é criar cargas livres oriundas de éxcitons. Enquanto que a eficiência de ambas é determinada pela taxa de absorção de fótons incidentes, o principal gargalo da tecnologia orgânica está na capacidade dos semicondutores em dissociarem os éxcitons e darem origem a cargas livres, efetivamente [13]. Uma vez que o estado ligado entre elétron e buraco é formado, essa estrutura é mais estável em semicondutores orgânicos do que em seu equivalente inorgânico. Logo, dissociá-los torna-se tarefa mais difícil. Por isso, em semicondutores orgânicos, os tipos de fotoexcitações que criam diferentes tipos de éxcitons também figuram como importantes focos de estudo para os mecanismos de transporte de carga. Nesse sentido, ganha também papel de destaque a distância média que éxcitons percorrem espontaneamente na cadeia. Isso porque a dissociação em portadores de carga muitas vezes é mediada pela interação da quasi-partícula com um potencial da interface entre os materiais doadores e aceitadores

Uma interessante questão é a possibilidade de relacionar o tempo de relaxação geométrica dos éxcitons com a transição de um éxciton livre para formar um par de pólarons em compostos orgânicos. Essa informação é desejável para determinar as possibilidades de ocorrerem essas relaxações em éxcitons, assim como prever como os níveis de excitação afetam o tempo de relaxação. Desta forma, este trabalho tem como objetivo principal investigar o comportamento de éxcitons em semicondutores orgânicos do ponto de vista da natureza de sua criação, e dos efeitos de difusão dessas partículas ao longo da cadeia. Uma vez que a temperatura tem papel fundamental nesses processos, uma investigação prévia sistemática do mecanismo de termalização é imprescindível para a correta descrição do sistema.

Com relação à natureza dos éxcitons, estudou-se, especificamente, a influência do tipo de fotoexcitação sobre o comportamento das quasi-partículas oriundas desse processo em polímeros conjugados. Considerou-se duas cadeias de polímeros conjugados acopladas em que foram realizadas diversas fotoexcitações para criar éxcitons de diferentes naturezas e para várias temperaturas. Observando que a temperatura induz relaxação através de dipólos oscilantes, relacionou-se a amplitude e a frequência dessas oscilações com o tipo de fotoexcitação considerada. Por fim, foi determinado o processo de relaxação de éxcitons em termos dessas oscilações utilizando-se o modelo desenvolvido.

Uma vez que os éxcitons foram criados, passa-se à descrição de como é efetuada a termalização do sistema[14]. Particularmente, comparam-se diferentes caminhos a se atingir a temperatura de equilíbrio, dependendo da concentração e tipo de quasi-partículas na cadeia. Essa investigação é de fundamental importância para determinar a dinâmica dos éxcitons bem como a temperatura de equilíbrio à qual tais partículas estarão efetivamente sujeitas. Impondo diferentes temperaturas iniciais no formalismo de Langevin, estuda-se o tempo necessário para atingir tal regime térmico, e a temperatura final obtida.

Conhecida a resposta da termalização, inicia-se o estudo da relação entre a temperatura final do sistema e o deslocamento médio das quasi-partículas por ela induzido. Nessa etapa descreve-se, também, como diferentes concentrações de quasi-partículas influenciam o processo de transporte por meio de mecanismos de origem eminentemente termodinâmica. Mostrar-se-á que ambos os efeitos possuem a mesma natureza estatística. Dessa maneira, a partir da análise desses resultados, obtém-se uma descrição fenomenológica do processo de transporte espontâneo de éxcitons.

Para a apresentação dos resultados obtidos, este trabalho foi dividido da seguinte forma: o Capítulo 2 descreve a estrutura do Hamiltoniano utilizado nas simulações e a maneira pela qual essas são processadas numericamente; no Capítulo 3 são mostrados os resultados, o qual indica como diferentes processos de fotoexcitação contribuem para a natureza dos éxcitons criados e investiga tanto o processo de termalização quanto o comprimento de difusão das quasi-partículas ao longo da cadeia; por fim, apresenta-se, as principais conclusões e perspectivas deste trabalho vislumbrando possibilidades e alternativas para o desenvolvimento de tecnologias de semicondutores orgânicos, no Capítulo 4.

1.6 Objetivos

Especificamente, o objetivo deste trabalho é desenvolver simulações e criar conhecimento e literatura acerca da dinâmica de éxcitons em polímeros condutores. Caracterizar a termalização de sistemas poliméricos dotados de diferentes concentrações de éxcitons. Estudar os processos de difusão de éxcitons em polímeros conjugados bem como estabelecer características comuns para os casos analisados. Estabelecer a influência do processo de fotoexcitação na dinâmica de éxcitons por meio da análise do dipolo oscilante gerado quando da criação desses portadores.

Vislumbra-se utilizar o modelo SSH com as devidas modificações para investigar a geração de éxcitons e sua posterior dinâmica em polímeros conjugados. Utilizar o Hamiltoniano da versão modificada do modelo Su-Schrieffer-Heeger para incluir os efeitos de temperatura, as interações entre cadeias de polímeros e os diferentes processos de fotoexcitações. E assim, analisar a dinâmica de éxcitons tripleto no sistema em tela.

Como metodologia, aplicar a dinâmica molecular de Ehrenfest para descrever a evolução temporal do sistema de cadeias simples e de duas cadeias acopladas. Como consequência, estabelecer distinção entre as respostas de dipolo oscilante para diferentes excitações e a temperaturas diferentes de zero, baseada em dados de amplitude e frequência. Além disso, introduz-se o formalismo de Langevin para incluir efeitos térmicos nos sistemas orgânicos ora investigados.

Capítulo 2

Modelo

Utilizou-se o modelo SSH (Su-Schrieffer-Heeger)[15] com relaxação da rede em uma aproximação harmônica. Os graus de liberdade da rede foram descritos classicamente pelas equações de Euler-Lagrange e os elétrons π tratados em segunda quantização com equação de Schrodinger dependente do tempo. Assume-se que os orbitais eletrônicos dos sítios vizinhos são fracamente superpostos e portanto podemos utilizar uma aproximação *tight – binding* [16]. Para a inclusão dos efeitos de temperatura o modelo foi modificado utilizando a equação de Langevin.

2.1 Modelo SSH

O modelo SSH é uma espécie de *tight-binding* semi-empírico que considera um acoplamento entre a rede e a parte eletrônica. Devido a essa natureza, é o modelo mais utilizado para se investigar a dinâmica de quasi-partículas em semicondutores orgânicos, tendo em vista que a própria existência das quasi-partículas de interesse tem essa natureza híbrida de interação entre elétrons e rede. Nesta seção apresentar-se-á o modelo, como é obtido a solução inicial das quasi-partículas e como é feita a evolução temporal do sistema no escopo do SSH.

2.1.1 Caso Estacionário

O poliacetileno é um hidrocarboneto polimérico formado, tipicamente pela composição de milhares de monômeros CH. Dessa forma, tal composto apresenta uma estrutura aproximadamente linear. O modelo utilizado, portanto, assumirá uma cadeia linear de carbonos, considerado, apenas, oscilações unidimensionais. As ligações entre carbonos serão tratadas utilizando a aproximação de primeiros vizinhos e uma relaxação numa expansão de segunda ordem. Desta forma, teremos uma cadeia de carbonos unidimensional que interagem somente com seus primeiros vizinhos por meio de uma ligação *sigma*, Figura 2.1. Além disso, devido à hibridização sp^2 do carbono, haverá um elétron π em cada sítio perpendicular à cadeia.

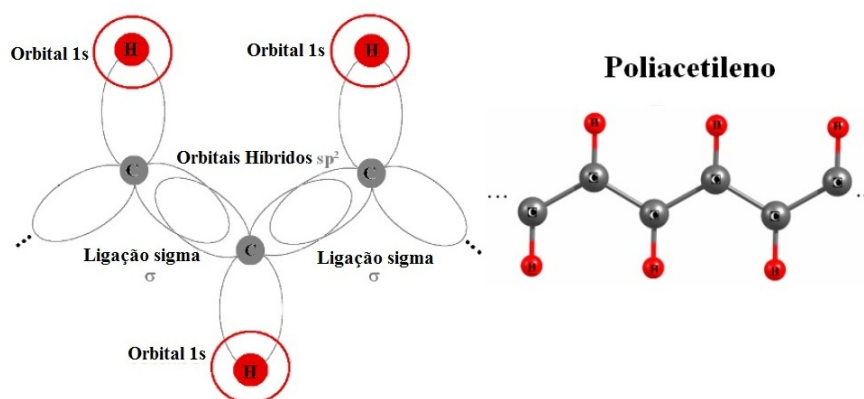


Figura 2.1: Representação esquemática do poliacetileno.

Assumindo-se a aproximação de Hückel para os elétrons π (orbital p_z), pode-se expandir a “integral de probabilidade” em primeira ordem, o que é válido para pequenas variações do tamanho das ligações *sigma*. Observe que tal aproximação é justificável uma vez que, enquanto o espaçamento da rede é da ordem de $1,22 \text{ \AA}$, obtém-se uma oscilação média dos sítios i e j de aproximadamente $0,03 \text{ \AA}$. Assim, utiliza-se a expressão:

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

Na Equação 2.1, t_0 é a *integral de hopping* e se relaciona com a transferência de um elétron de um sítio para outro. O coeficiente angular α é a constante de acoplamento elétron-fônon. Já o termo y_n representa a alteração do comprimento da ligação entre os sítios n e $n+1$. O termo $t_{n,n+1}$ fornece a amplitude de probabilidade de se encontrar o elétron π do sítio n no sítio vizinho $n+1$. No cis-poliacetileno há a utilização do termo de quebra de simetria de Brazovski-Kirova [17] representado pelo δ_0 . A inclusão desse termo garante que a probabilidade de hopping para um elétron é diferente para diferentes vizinhos, o que é compatível com a simetria cis.

O hamiltoniano do sistema, no formalismo de segunda quantização, pode ser escrito na forma:

$$\begin{aligned} H = & - \sum_{n,s} (t_{n+1,n} C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + t_{n,n+1}^* C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s}) \\ & + \frac{1}{2} \sum_n K(y_n)^2 + \frac{1}{2} \sum_n \frac{P_n^2}{M}, \end{aligned} \quad (2.2)$$

na qual $C_{n,s}$ é o operador de aniquilação de um elétron π de spin s no n -ésimo sítio, logo $C_{n+1,s}^\dagger$ é o operador de criação de um elétron π no sítio $n+1$. O segundo termo do hamiltoniano é o potencial efetivo associado as ligações σ e o último termo descreve a energia cinética dos sítios, sendo M a massa dos átomos de carbono e hidrogênio somadas.

Para resolvermos o problema, um estado inicial autoconsistente será encontrado diagonalizando o hamiltoniano com a determinação de operadores a_k na forma da Equação 2.3. Posteriormente esse estado inicial será propagado no tempo.

$$H = - \sum_k E_k a_k^\dagger a_k, \quad (2.3)$$

em que E_k são as autoenergias. Nessa representação, o índice k denota os orbitais que compõem o determinante de Slater. Utilizando uma combinação linear de a_k , os operadores ficam na forma:

$$C_n^\dagger = \sum_k \psi_{k,n}^* a_k^\dagger \quad e \quad C_n = \sum_k \psi_{k,n} a_k. \quad (2.4)$$

Quando substituídos no hamiltoniano, obtém-se a equação

$$H = - \sum_{n,k,k',s} = (t_{n+1,n} \psi_{k,n+1}^* + t_{n,n-1} \psi_{k,n-1}^*) \psi_{k',n} a_k^\dagger a_{k'}, \quad (2.5)$$

em que os coeficiente da expansão devem satisfazer a condição 2.6, para que o hamiltoniano diagonalize:

$$E_k \psi_{k,n}^* = t_{n+1,n} \psi_{k,n+1}^* + t_{n,n-1} \psi_{k,n-1}^*. \quad (2.6)$$

Esse problema pode ser descrito na forma matricial, onde os termos $t_{n,1}$ e $t_{1,n}$ são decorrência do problema de contorno periódico, como se segue:

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

Desta forma, escolhendo um conjunto $\{u_n\}$ de variáveis de deslocamento, e conhecendo empiricamente os valores das constantes t_0 e α , podemos montar a matriz t utilizando $t_{n+1,n} = t_0 - \alpha(u_{n+1} - u_n)$. Diagonalizando a matriz t , encontram-se os autovalores (energias) e os autovetores (funções de onda). A solução inicial é obtida para o caso estacionário, resolvendo-se a equação de Euler-Lagrange,

$$\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial y_n} = 0. \quad (2.7)$$

Para isso deve-se, primeiramente calcular o valor esperado do Lagrangeano $\langle \psi | L | \psi \rangle$, onde ψ é a função de onda e é descrita em segunda quantização obedecendo as regras do determinante de Slater, $|\psi\rangle = a_1^\dagger a_2^\dagger a_3^\dagger \dots a_n^\dagger | \rangle$. Assim, de

$$L = \frac{1}{2} \sum_n M \dot{u}_n^2 - \frac{1}{2} \sum_n K y_n^2 + \sum_{n,s} (t_0 - \alpha y_n) (C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s}),$$

tem-se

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

Resolvendo 2.7 obtemos a Equação 2.8, onde o segundo termo é uma constante que foi adicionada para obedecer a condição para o problema de contorno periódico $\sum_n y_n = 0$.

$$y_n = -\frac{\alpha}{K} (B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*) + \frac{\alpha}{NK} \sum_n (B_{n,n+1} + B_{n,n+1}^*) \quad (2.8)$$

O problema da rede é acoplado ao problema eletrônico. Observa-se esse acoplamento através do termo $B_{n,n+1}$, onde o apóstrofo sobre o somatório caracteriza uma soma sobre os estados ocupados:

$$B_{n,n+1} \equiv \sum'_{k,s} \psi_{k,n,s}^*(t) \psi_{k,n+1,s}(t). \quad (2.9)$$

Note que um processo de fotoexcitação ou fotoionização pode ser levado em consideração modificando-se os estados ocupados em 2.9. Numa fotoexcitação HOMO-LUMO o elétron do orbital molecular de maior energia da banda de valência (indexado por k) passa a não contribuir no somatório em 2.9 e, então, o elétron do orbital molecular de menor energia da banda de condução passa a ser contabilizado.

Assim, escreve-se o algoritmo para cálculo dos valores iniciais de forma que teremos um método auto-consistente (SCF, do inglês *Self Consistent Field*):

- Passo 1: Escolhe-se, inicialmente, um conjunto de variáveis y_n .
- Passo 2: Monta-se a matriz t .
- Passo 3: Diagonaliza-se t e obtém-se E e ψ .
- Passo 4: Com ψ obtém-se um novo conjunto de y_n a ser usado em t .
- Retorna-se para o passo 2

O procedimento é repetido até o SCF convergir, ou seja, até a solução anterior estar tão perto da posterior quanto se queira. Desta forma têm-se os valores iniciais de $\{y_n\}$, $\{\psi_{k,n}\}$, os quais serão necessários para a evolução temporal.

2.1.2 Evolução Temporal

Para evoluir temporalmente o sistema, inicialmente é preparado um estado estacionário completamente auto consistente com relação aos graus de liberdade dos elétrons e dos fônons [18]. Em seguida, a evolução temporal é obtida resolvendo a equação de Schrödinger dependente do tempo. São, então, obtidas as equações de onda para uma partícula.

A condição 2.6 gera um problema de auto-valores e auto-vetores cuja solução fornecerá os coeficientes da expansão 2.4. A partir do caso estacionário temos os conjuntos de valores y_n e ψ_n . Admitindo o sistema inicialmente parado $\dot{u} = 0$ e utilizando o teorema de Ehrenfest, sabe-se que os valores esperados das variáveis conjugadas obedecem às equações clássicas de movimento. Em resumo, conhecendo um estado inicial y_n em um dado tempo τ , utiliza-se a equação de Schrodinger dependente do tempo para evoluir as funções de onda — parte eletrônica —, desta

forma obtém-se as funções de onda neste tempo $|\phi_k(\tau)\rangle$ que servirá de base para a obtenção de $|\psi_k(t)\rangle$. Para a evolução, considere um conjunto completo de soluções de um estado eletrônico k em um tempo qualquer dado por $|\psi_k(t)\rangle$. A dinâmica das posições dos sítios será feita a partir da equação de Euler-Lagrange. O estado eletrônico depende fortemente das posições dos sítios o que gera o acoplamento entre as equações do sistema. Utilizando a equação de Schrödinger dependente do tempo:

$$i\hbar \frac{\partial |\psi_k(t)\rangle}{\partial t} = H |\psi_k(t)\rangle \quad (2.10)$$

onde a evolução temporal é dada por:

$$|\psi_k(t + dt)\rangle = \exp\left(-\frac{i}{\hbar} H_e(t) dt\right) |\psi_k(t)\rangle \quad (2.11)$$

pode-se expandir a função de onda na base dos autoestados do hamiltoniano eletrônico e substituindo no operador evolução temporal (equação 2.11), temos:

$$|\psi_k(t + dt)\rangle = \sum_l \langle \phi_l(t) | \psi_k(t) \rangle e^{-\frac{i}{\hbar} \epsilon_l dt} |\phi_l(t)\rangle \quad (2.12)$$

Conhecendo-se o conjunto de estados $|\psi_k\rangle$ em um determinado tempo t , obtém-se os estados no tempo seguinte $|\psi_k(t + dt)\rangle$. Observe que, para tanto, é necessário determinar as auto-energias E_l e os autoestados $|\phi_k\rangle$ do hamiltoniano eletrônico em cada iteração. As posições dos sítios evoluem no tempo pelas equações de movimento descritas anteriormente, resolvendo assim o problema dinâmico.

A dinâmica da rede é descrita resolvendo a Equação 2.13 de uma partícula, acoplada às equações de Euler-Lagrange, para tratar a parte nuclear do problema num formalismo clássico

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial \langle L \rangle}{\partial \dot{y}_n} \right) - \frac{\partial \langle L \rangle}{\partial y_n} = 0 \quad (2.13)$$

O valor esperado para a lagrangeana pode ser obtido da Equação 2.2:

$$\begin{aligned}
\langle L \rangle &= \langle T \rangle - \langle V \rangle \\
&= \sum_n \frac{P_n^2}{2M} \langle \psi | \psi \rangle - \sum_n \frac{K}{2} (y_n)^2 \langle \psi | \psi \rangle \\
&+ \sum_{n,s} [t_0 - \alpha(y_n)] \langle \psi | (C_{n+1,s}^\dagger C_{n,s} + C_{n,s}^\dagger C_{n+1,s}) | \psi \rangle.
\end{aligned}$$

Substituindo em 2.13, obtém-se: $M\ddot{y}_n = F_n(t)$ com

$$\begin{aligned}
F_n(t) = -K[2u_n(t) - u_{n+1}(t) - u_{n-1}(t)] + \alpha[(B_{n,n+1}^* + B_{n-1,n}^*) \\
+(B_{n+1,n} + B_{n,n-1})]
\end{aligned} \tag{2.14}$$

2.2 Modificações do Modelo SSH

O modelo SSH foi originalmente concebido para a descrição do poliacetileno em sua simetria trans na ausência de campos externos, impurezas e em zero absoluto. Naturalmente, para considerarmos simulações mais gerais que se adequem de maneira mais realista às condições a que polímeros estão sujeitos quando de sua aplicação prática, é necessário introduzir alterações no modelo inicial. Neste trabalho nos preocupamos com efeitos de campo elétrico e temperatura sobre a dinâmica de quasi-partículas envolvidas no mecanismo de transporte. A introdução dessas propriedades no modelo é o alvo da presente seção.

2.2.1 Campo Elétrico

Para se investigar a dinâmica de partículas carregadas, é fundamental efetuar a inclusão do campo elétrico no hamiltoniano. Introdz-se o campo elétrico através de uma substituição de Peierls no fator de fase da integral de transferência. Em outras palavras, inclui-se o potencial vetor A na equação 2.1, que a torna

$$t_{n,n+1} = \exp(-i\gamma A)[t_0 - \alpha(y_n)], \tag{2.15}$$

com $\gamma \equiv ea/(\hbar c)$, onde e é a carga de um elétron, a é a constante de rede e c a velocidade da luz. O campo elétrico é obtido por: $E = -\frac{1}{c}\dot{A}$.

Neste trabalho escolheu-se introduzir o potencial vetor quasi-adiabaticamente com o objetivo de evitar vibrações não desejadas artificialmente introduzidas no processo de aplicação de um campo abrupto. Nesse sentido, escolheu-se uma aplicação temporal conforme:

$$\mathbf{A}(t) = \begin{cases} 0 & \text{se } t < 0, \\ \left(-cE \left[t_s - \left(\frac{t_s}{\pi} \right) \sin\left(\frac{\pi t}{t_s} \right) \right] \right) / 2 & \text{se } 0 \leq t < t_s, \\ -c \left(t - \frac{t_s}{2} \right) & \text{se } t_s \leq t < t_w, \\ \left(-cE \left[t + t_{off} - t_s + \left(\frac{t_s}{\pi} \right) \sin\left(\frac{t_s}{\pi} (t - t_{off} + \pi) \right) \right] \right) & \text{se } t_w \leq t < t_{off} + t_s, \\ -cEt_{off} & \text{se } t \geq t_{off} + t_s, \end{cases} \quad (2.16)$$

com $t_w = 10\text{fs}$ sendo a largura do degrau de aplicação, t_s o instante em que se liga o campo e t_{off} o instante que se desliga.

Observe que, apesar de o potencial vetor variar no tempo (por exemplo, linearmente conforme $\mathbf{A} = gt + b$), não há variação na posição. Desta forma, o campo magnético do sistema será zero, como pode ser verificado pela lei de Gauss magnética: $\mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{A} \implies \mathbf{B} = \nabla \times (gt + b) = 0$. Além disso, o campo elétrico será constante, segundo a equação de Faraday: $\mathbf{E} + \frac{\partial \mathbf{A}}{\partial t} = -\nabla \phi \implies \mathbf{E} = -\nabla \phi - g$.

2.2.2 Equação de Langevin - Inclusão da Temperatura

Polímeros condutores são vastamente utilizados na construção de componentes eletrônicos. Assim, considerar efeitos de temperatura e visualizar fenômenos termoeletrônicos com o efeito Joule por exemplo, compreendem o escopo deste trabalho. Sabe-se que modelo SSH utilizado nas simulações envolvendo polímeros condutores deve sofrer uma alteração para incluir a temperatura no Hamiltoniano do

sistema e descrever melhor o objeto estudado. A idéia é inserir um termo de temperatura na parte da rede, parte clássica do tratamento. A influência da temperatura na parte eletrônica é vista indiretamente através dos termos de acoplamento 2.9. Para manter o equilíbrio térmico, é inserido uma força dissipativa no sistema.

Utiliza-se o formalismo da equação de Langevin [19] para incluir os termos de temperatura no modelo. Entende-se temperatura como o grau de agitação dos sítios, componentes de uma rede cristalina. E sendo a agitação térmica aleatória, utiliza-se a equação de Langevin com um termo randômico dependente do tempo, ζ , adequado no modelamento desse efeito.

Considera-se M a massa de cada grupo CH e $\zeta(t)$ um ruído estocástico conhecido como ruído branco. Entende-se “ruído branco” como a intensidade espectral de um sinal, que é descrito como a transformada de Fourier da função de auto-correlação. Nesse caso, o ruído escolhido possui como função correlação um delta de Dirac, Equação 2.17. Sendo a transformada de Fourier de um delta, uma constante, conclui-se que todas as frequências estão presentes com mesma intensidade, o que caracteriza a luz branca. As principais propriedades desse tipo de sinal são:

$$\begin{aligned}\langle \zeta(t) \rangle &\equiv 0 \\ \langle \zeta(t)\zeta(t') \rangle &= \beta\delta(t-t')\end{aligned}\tag{2.17}$$

em que $\beta = 2m\Gamma K_B T$, e Γ é uma constante de amortecimento num modelo de viscosidade do tipo Stokes, definida por 2.17 e conhecido como Teorema da Flutuação Dissipação - TFD.

A equação a ser tratada 2.14 é, então, modificada, por meio da inclusão do termo estocástico de temperatura. Define-se a nova força $\tilde{F}_n(t)$ como:

$$M\ddot{u} = -\Gamma\dot{u}_n + \zeta(t) + F_n(t) \equiv \tilde{F}_n(t)\tag{2.18}$$

Portanto, a única alteração implementada para a inclusão da temperatura no modelo é a soma de termos proporcionais a ζ e Γ à força descrita por 2.14.

A partir da calibração das quantidades ζ e Γ , pode-se obter uma medida efetiva para a temperatura em kelvins [19]. O restante do procedimento é idêntico ao do modelo SSH original.

No que diz respeito a visualização dos resultados define-se o parâmetro de ordem do comprimento de ligação a partir de uma combinação adequada dos deslocamentos médios dos sítios em relação à posição da cadeia não dimerizada.

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

Analogamente para a densidade de carga

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

2.2.3 Impurezas

Diferentemente dos semicondutores convencionais, nos quais os tipos mais importantes de impurezas são substitucionais, em condutores orgânicos utiliza-se vastamente a dopagem intersticial. Esse tipo de mecanismo é muito útil no sentido de tornar a condutividade do material reversivelmente variável. De fato, uma das peculiaridades mais interessantes de polímeros condutores é que o nível de condução do material pode ser calibrado conforme o nível de dopante inserido no sistema. O fato de se poder retirar e adicionar livremente dopantes em polímeros condutores, variando sua condutividade em ambos os sentidos, dá a esses materiais uma maleabilidade de uso que não é comum na tecnologia da eletrônica inorgânica.

Enquanto que em sistemas baseados em silício, usualmente adicionam-se dopantes ricos em elétrons (gerando materiais do tipo n) ou ricos em buracos (materiais do tipo p) para o fornecimento característico de portadores de carga, a dopagem

em sistemas orgânicos se dá por meio da inserção de impurezas entre as cadeias, fora de sua rede. O efeito gerado pela impureza é, não uma adição de novos portadores de carga, mas antes uma polarização da rede. A impureza gera um potencial que impacta as cadeias adjacentes. Como resposta da quebra de simetria gerada pelo potencial da impureza, as moléculas na vizinhança da cadeia podem ser distorcidas, gerando uma maior probabilidade de acúmulo de carga na região afetada.

Como já ressaltado, esse acoplamento dos elétrons com a distorção da rede consiste na excitação responsável pela condução de carga em semicondutores orgânicos. Dessa forma, a presença de impurezas pode ser muito útil na formação espontânea de portadores de carga. Apesar dos efeitos desejáveis de uma impureza na cadeia polimérica, sua influência será sempre sentida a partir do potencial V que a define. No modelo ora em análise, os efeitos de impureza são inseridos no sistema na forma de um termo a ser adicionado no Hamiltoniano que tem a forma:

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

Nessa expressão, considera-se a perturbação da impureza de intensidade V entre os sítios m e $m+1$ da cadeia. Dessa forma, um sistema orgânico na presença de impurezas é descrito por

$$H = H_{SSH} + H_{imp},$$

na qual H_{SSH} é o hamiltoniano SSH com as demais modificações descritas. A implementação da dinâmica, descrita anteriormente, para essa forma modificada do hamiltoniano, é suficiente para obtermos uma resposta que inclui efeitos de impureza na cadeia.

2.2.4 Interação entre Cadeias

O processo de condução de carga em polímeros condutores é sensivelmente modificado a depender da morfologia do sistema. Sabe-se que a direção com que as fibras que compõe o poliacetileno são colocadas, por exemplo, é fator determinante para a eficiência da condutividade. Assim, o estudo de sistemas compostos por múltiplas cadeias bem como dos efeitos da interação entre elas é de grande interesse.

Utilizando-se um formalismo análogo ao até então proposto, pode-se expandir o modelo por um hamiltoniano de interação, em que uma cadeia sente os efeitos da presença das demais. O sistema pode ser expresso pelo hamiltoniano

$$H = H_j^{SSH} + H_j^{Int}, \quad (2.19)$$

em que H_j^{SSH} é o hamiltoniano completo, com as considerações de impureza, temperatura e campo elétrico, j indexa as cadeias e H_j^{Int} expressa a interação da cadeia j com suas vizinhas. Assim,

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

em que a integral de transferência entre sítios do mesmo índice em cadeias distintas é dada por t_{\perp} . Além disso, o modelo permite ampliar a extensão do acoplamento entre cadeias. Logo, a interação pode se dar entre os sítios p e q que não são necessariamente vizinhos ou correspondentes.

Capítulo 3

Resultados

Para caracterizar a dinâmica de quasi-partículas em uma cadeia de polímero conjugado com vistas a entender como esses portadores percorrem o polímero, deve-se primeiramente, entender a natureza e o comportamento do processo de termalização do sistema. Nesse sentido, apresenta-se um conjunto prévio de simulações cujo objetivo é estudar o caminho pelo qual o sistema atinge um determinado nível de temperatura. Em seguida, observa-se o deslocamento dos éxcitons pela cadeia e os fatores que influenciam sua dinâmica sobre a influência apenas da temperatura. Finalmente, partimos para a caracterização do processo de criação dos éxcitons e da maneira pela qual diferentes estruturas são obtidas. Investiga-se também a influência de diferentes tipos de fotoexcitação no comportamento do éxciton criado.

3.1 Efeitos de Temperatura

Um dos passos mais importantes, e tidos como o grande desafio para a eletrônica de semicondutores orgânicos, é a geração de cargas livres (elétrons e buracos) a partir da dissociação de éxcitons. Para que haja bom rendimento na criação de carga deve-se entender como essas quasi-partículas caminham através da

cadeia polimérica. Por se tratarem de quasi-partículas neutras, o principal mecanismo que media o movimento dessas estruturas é o *random walk* gerado por meio de excitações térmicas. A consideração de regimes térmicos não nulos implica em um movimento aleatório dos sítios da rede, que se reflete em uma combinação de vibrações e translações das partículas. Eventualmente, esses movimentos podem fomentar a desejada geração de carga.

O principal interesse deste estudo é caracterizar e discutir os efeitos da temperatura no processo de difusão de quasi-partículas pela cadeia da macromolécula. Do ponto de vista tecnológico, o interesse sobre quasi-partículas é particularmente acentuado no que diz respeito a pólarons e éxcitons. Por possuírem carga e spin, os pólarons são quasi-partículas que respondem simultaneamente a campos elétricos e magnéticos, sendo portanto, o mais versátil dentre os portadores de carga em semicondutores orgânicos. Tais estruturas são comumente geradas a partir de processos de fotoexcitação sob condições de baixa concentração de portadores. Um tipo comum de éxciton, por sua vez, pode ser entendido como um sistema interagente de pólarons opostamente carregados. Sendo assim, a investigação do processo de termalização para esses dois tipos de quasi-partículas é de fundamental importância e possibilita uma generalização imediata para outros tipos de excitação.

Particularmente, deseja-se entender de que maneira éxcitons e pólarons se comportam quando estão livres em um polímero submetido a diferentes temperaturas. Inicia-se a análise a partir da comparação do processo de termalização entre um sistema com um pólaron livre e outro com um pólaron preso por uma impureza. Para realizar o proposto, considerou-se uma cadeia de 80 sítios de cis-poliacetileno com e sem impurezas para que fosse investigado os efeitos de difusão e deriva da quasi-partícula “presa e solta” no interior da cadeia. Criou-se, para tanto, um pólaron positivo imprimindo um banho térmico de 1K e campo elétrico de $1,3 \text{ mV}/\text{\AA}$ com o objetivo de acelerar a carga e verificar os efeitos dessa quasi-partícula em movimento

no interior da cadeia, medindo a temperatura do sistema a cada tempo, Figura 3.1.

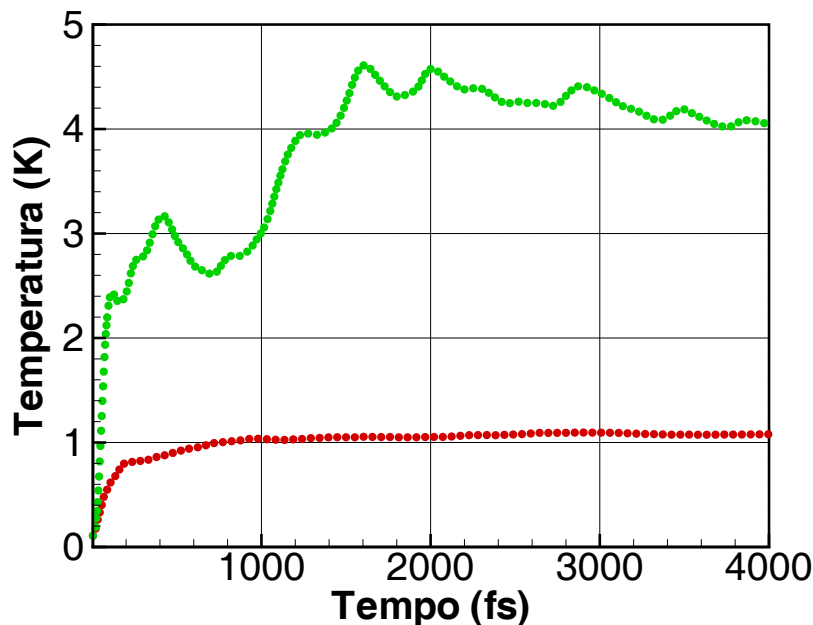


Figura 3.1: Evolução temporal da temperatura “medida”. Pólaron positivo banho térmico à 1K e campo elétrico de $1,3\text{mV}/\text{Å}$. Vermelho: Pólaron preso por uma impureza. Não há movimento da quasi-partícula. Verde: Pólaron sem impureza. Há movimento da quasi-partícula.

A curva em vermelho, diz respeito ao pólaron preso pela impureza. Para o regime de temperatura e campo elétrico aplicado, observa-se que não há movimento da quasi-partícula. Nota-se que após aproximadamente 1000 fs o sistema assimila o banho térmico e, em virtude de a quasi-partícula estar com limitação de movimento imposta pela presença da impureza, a temperatura do sistema chega ao equilíbrio próximo à temperatura do banho térmico, 1K.

O pólaron livre, visto na cor verde, é submetido ao mesmo campo elétrico, mas a uma cadeia livre de impurezas. Nesse caso, há movimento da quasi-partícula, que caminha ao longo da cadeia de forma a alterar o perfil de temperatura do sistema ao longo do tempo. Depreende-se que ao caminhar ao longo da cadeia a quasi-partícula dissipa energia na forma de Efeito Joule, fazendo com que a curva de temperatura ao longo do tempo seja bem diferente do caso em que tem-se a quasi-

partícula presa. Em outras palavras, o movimento da quasi-partícula induz a criação de fônons, cuja presença contribui para o aumento efetivo da temperatura, uma vez que esta é uma medida da desordem dos sítios do sistema. Observa-se que o pólaron ganha energia do banho térmico aproximadamente nos primeiros 200 fs, assim como no caso em que ele está preso. No entanto, devido a seu ganho de velocidade, ele passa a derivar e difundir ao longo da cadeia fazendo com que os sítios sejam também perturbados e ganhando energia vibracional na forma de temperatura.

O comportamento coletivo da nuvem eletrônica contribui intensamente para o ganho de energia térmica do sistema. O entendimento é que a falha, o buraco, na estrutura eletrônica caminha ao longo da cadeia e esse, por possuir carga, gera Efeito Joule. Deve-se vislumbrar também que, na realidade, trata-se de toda a nuvem eletrônica da macromolécula de 80 sítios se movimentando e, por isso, verifica-se grande diferença na temperatura de equilíbrio do sistema com e sem impureza. Ainda, o perfil da curva de temperatura para o caso em que a quasi-partícula está livre não é “bem comportado”. Isso é esperado, visto que enquanto o tempo passa o sistema ganha energia e atinge, eventualmente, os modos normais de vibração intrínsecos ao sistema, o que pode explicar as eventuais e pequenas quedas na temperatura medida ao longo do tempo. Em suma, o processo de termalização para o sistema móvel é fortemente não linear em virtude dos modos passíveis a serem excitados nessa situação.

Nota-se, no caso sem impureza, que a temperatura se estabiliza em aproximadamente 4K. Isso se dá em virtude de o pólaron caminhar satisfatoriamente ao longo da cadeia, promovendo dissipação de energia por Efeito Joule. Entende-se que quanto mais a quasi-partícula percorrer a cadeia mais provável será a possibilidade de ela atingir uma das interfaces Doador-Aceitador, promovendo assim, o efetivo transporte de carga e funcionamento do semicondutor orgânico.

Interessante saber que a medida da temperatura é obtida classicamente pelo

princípio da equipartição da energia: $K_B T = M \langle V_n^2 \rangle$. No entanto, deve-se observar que a medida da temperatura ao longo do tempo é sempre diferente em virtude do processo de termalização que, conforme mostrado, não ocorre instantaneamente.

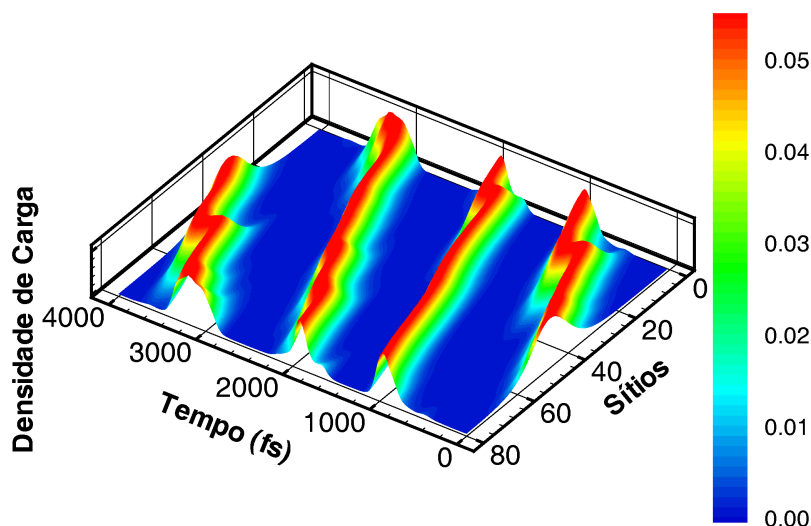


Figura 3.2: Evolução temporal da densidade de carga para um pólaron livre acelerado por um campo elétrico de 1,3 mV/Å.

Na Figura 3.2 verifica-se a evolução temporal da densidade de carga ao longo da cadeia (com condições de contorno periódicas) para o pólaron livre, sem impureza. Nota-se claramente a quasi-partícula caminhando pela cadeia em virtude de a polarização da carga estar bem definida localmente ao longo do tempo. Em azul, temos regiões com ausência de carga. Em tons mais quentes, há presença de carga elétrica devido ao movimento da quasi-partícula. Verifica-se que a perturbação se estende por aproximadamente 20 sítios e com densidade de carga de até $0,05e$. Sabendo que a área abaixo da curva representa a carga total da quasi-partícula, tem-se desse produto exatamente o equivalente a uma unidade da carga do elétron compatível com a existência de um pólaron positivo de carga $+e$. É importante ressaltar que a manifestação do regime térmico sobre a dinâmica do portador de carga se dá por meio da vibração aleatória, que pode ser claramente percebida

observando-se a posição do centro de carga da quasi-partícula. A temperatura impõe um movimento aleatório aos sítios, que quando sobreposto ao movimento sistemático decorrente do campo gera o padrão híbrido observado na figura. Isto é típico de sistemas fora do zero absoluto.

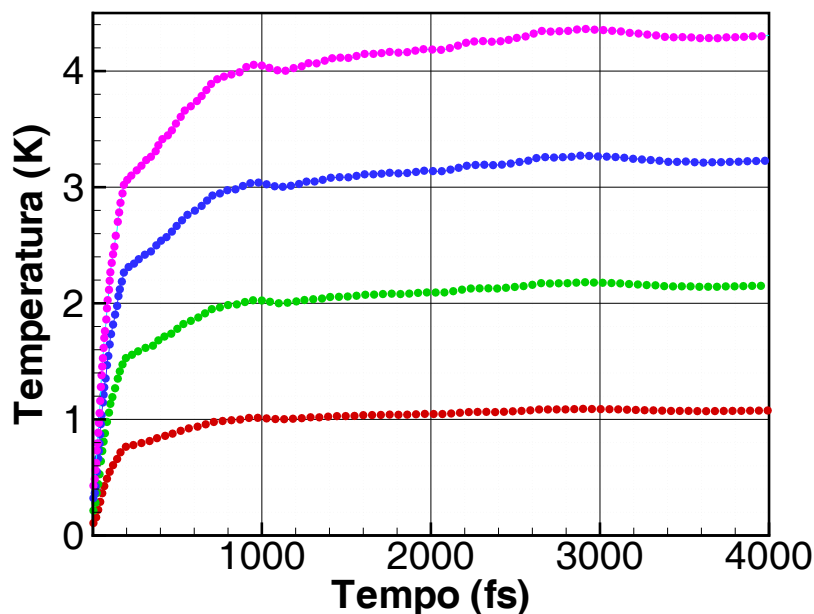


Figura 3.3: Cadeia de 80 sítios totalmente dimerizada termalizando em 4 temperaturas distintas. Vermelho: Banho a 1K, termalização a 1,05K em 760fs. Verde: Banho a 2K, termalização a 2,10K em 764 fs. Azul: Banho a 3K e termalizado a 3,15K em 764 fs. Rosa : Banho a 4K, termalizado a 4,20k em 764 fs. Todas as curvas foram ajustadas por mínimos quadrados.

Com o objetivo de conhecer o perfil de termalização realizou-se a simulação em uma cadeia de 80 sítios totalmente dimerizada em quatro diferentes temperaturas do banho térmico. Os resultados são apresentados na Figura 3.3. O procedimento para as quatro diferentes temperaturas foi o de primeiramente definir a temperatura desejada e, em seguida, realizar o processo de termalização, promovendo o ajuste por mínimos quadrados para se obter a efetiva temperatura de termalização. Em vermelho, imprimiu-se banho térmico de 1 K e observou-se a temperatura final de equilíbrio de 1,05 K após 760 fs, por meio do processo descrito. Para a curva vista

em verde tem-se banho térmico a 2 K, que resultou numa termalização final de 2,10 K após 764 fs de simulação. Em azul, considerou-se 3 K e obteve-se ao final de 764 fs uma temperatura de 3,15 K. Finalmente, em rosa foi realizado banho a 4 K, resultando numa temperatura de 4,20 K com 764 fs de tempo de termalização.

É facilmente notado que o tempo de termalização é basicamente o mesmo (aproximadamente 760 fs) em todas as simulações. No entanto, verifica-se que o transiente, isto é, a maneira com que cada curva atinge essa termalização, é diferente. Para as menores temperaturas de banho térmico a curva de termalização busca rapidamente o equilíbrio. À medida que a temperatura do banho aumenta, a curva de termalização fica mais irregular. Esse fato é razoavelmente esperado, tendo em vista que a probabilidade de uma solução percorrer um caminho direto é tão menor quanto maior for sua extensão. Nota-se que a temperatura de termalização em todos os casos permanece a cerca de cinco por cento maior que a temperatura do banho térmico. Esse fato está relacionado ao termo eletrônico não quadrático do hamiltoniano, o qual não se pode concluir precisamente em que medida a dinâmica da nuvem eletrônica contribui para o ganho de temperatura do sistema. Lembrando que trata-se de uma cadeia totalmente dimerizada, a energia absorvida pelo sistema é aquela inerente à vibração dos sítios do polímero, não havendo qualquer contribuição por parte de quasi-partículas ali colocadas em termos de Efeito Joule, por exemplo.

Com o objetivo de diferenciar o comportamento das quasi-partículas com e sem carga foi aplicado um banho térmico de 1K tanto a sistemas com um éxciton quanto àqueles com um pólaron. A Figura 3.4 representa o comportamento dinâmico dessas entidades em condutores orgânicos. Nesse caso, retirou-se a influência do campo elétrico e da impureza, para que as quasi-partículas fluíssem livremente pela cadeia. Em verde, vê-se a curva de termalização do pólaron e em vermelho a do éxciton. Imediatamente observa-se que o pólaron termaliza a uma temperatura maior que o éxciton, a despeito do mesmo banho ter sido aplicado. Ainda, o pólaron

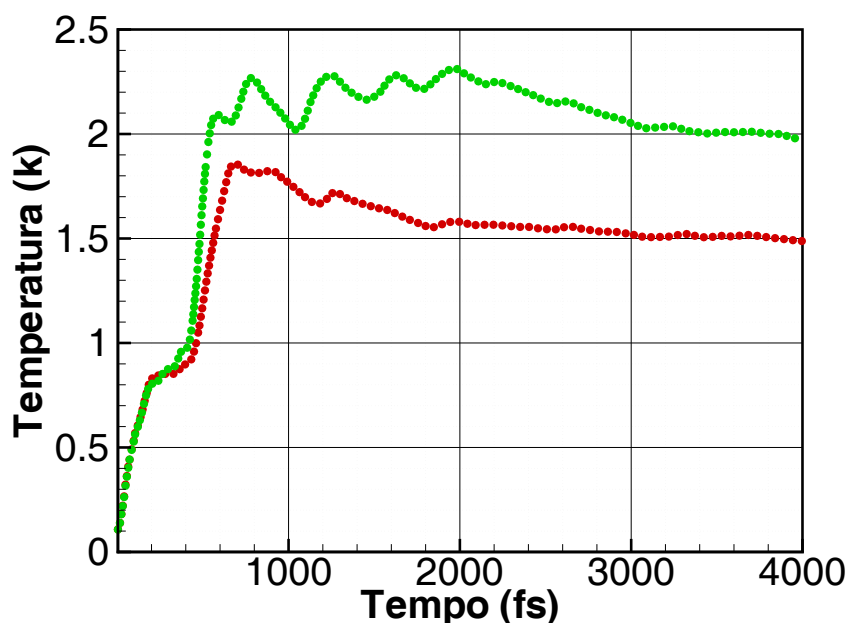


Figura 3.4: Termalização de quasi-partículas. Banho térmico à 1K, ausência de campo elétrico externo e de impureza. Verde: Curva de termalização do polaron (caminho percorrido: 166,8 Å em 4ps). Vermelho: Curva de termalização do exciton (caminho percorrido 32,9 Å em 4ps). O polaron termaliza à temperatura maior que o exciton.

difunde pela cadeia mais rapidamente percorrendo aproximadamente 166,8 Å em 4ps, enquanto o éxciton percorre 32,9 Å no mesmo tempo. Logo, verifica-se que o sistema “aquece” principalmente por Efeito Joule no caso em que se tem carga (pólaron) difundindo na cadeia.

Olhando agora a curva vermelha, da Figura 3.4, observa-se que o éxciton percorre a cadeia realizando passos aleatórios (*random walk*). Essa quasi-partícula termaliza a uma temperatura inferior à do polaron livre, porém superior à termalização de uma cadeia totalmente dimerizada ou contendo um polaron estacionário (caso em que a impureza está presente). Verifica-se que o aumento na temperatura do sistema se deve ao movimento dessa quasi-partícula, mas não como no caso do polaron em que o Efeito Joule é predominante. Nesse caso, o conjunto se vê termalizando em virtude apenas das colisões efetivas entre a quasi-partícula neutra

(éxciton) e a rede de fônons da macromolécula.

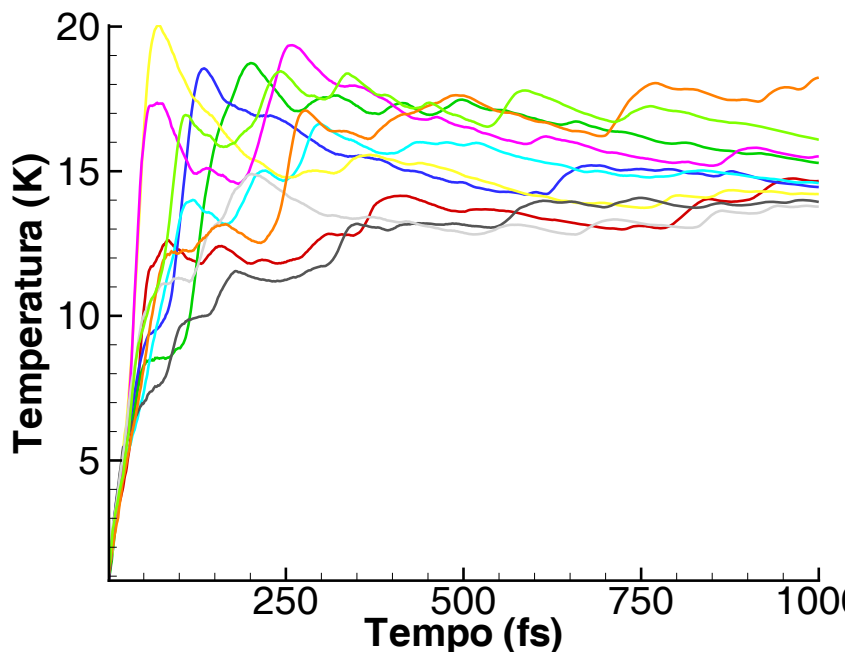


Figura 3.5: Curvas de termalização para diferentes sistemas com um único éxciton numa cadeia de 80 sítios com temperatura de banho térmico de 10K.

Para compreender melhor o processo de termalização de éxcitons realizou-se diversas simulações para o caso de um éxciton livre numa cadeia de 80 sítios com temperatura de banho térmico de 10K, Figuras 3.5 e 3.6. Fez-se simulações independentes sujeitas às mesmas condições externas. A diferença entre as simulações consiste, unicamente, na alteração da semente geradora de números aleatórios que alimenta o sinal do ruído branco. Assim, apesar de o valor da temperatura permanecer inalterado, a forma como essa se reflete na movimentação dos sítios é única. Como as excitações térmicas são de natureza eminentemente aleatórias, é de se esperar comportamentos distintos em cada uma delas. Visualizando os gráficos, entende-se que, apesar de as condições iniciais serem as mesmas, éxcitons diferentes poderão executar caminhos alternativos e por consequência, a termalização do sistema será diferente. O termo de dissipação no modelo aqui utilizado, rouba energia

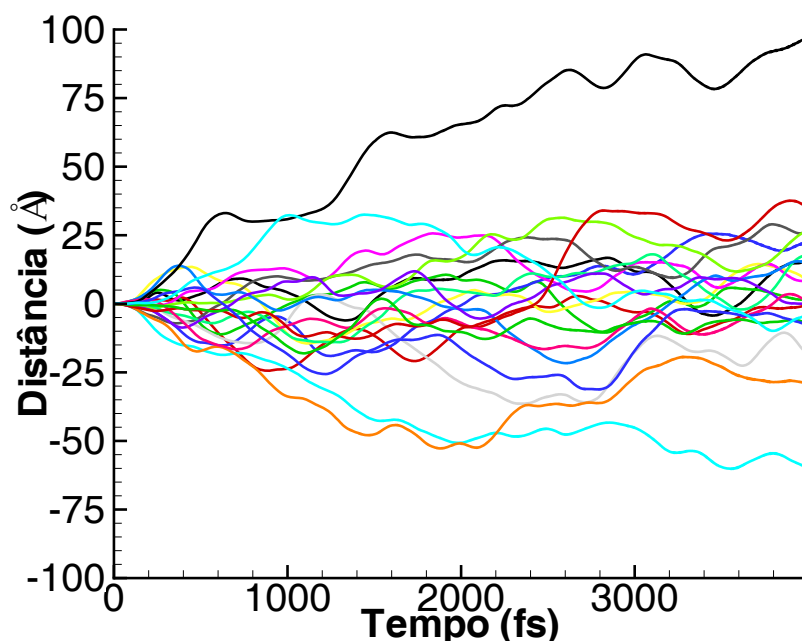


Figura 3.6: O gráfico mostra a posição em função do tempo de um éxciton em diferentes evoluções. As simulações foram feitas para o caso de um éxciton numa cadeia de 80 sítios com temperatura de banho térmico de 10K. As cores representam a evolução temporal da posição para diferentes casos com essas condições iniciais.

do sistema de forma diferente para cada caso. O importante é que em todos os casos os valores de termalização do sistema convergem para aproximadamente o mesmo patamar.

No caso das simulações aqui realizadas, a metodologia utilizada para incluir os efeitos de temperatura em que há agitação térmica aleatória — equação de Langevin e Teorema Flutuação Dissipação — colabora fortemente para a execução de movimento Browniano por parte desses portadores. O caminhar dos éxcitons ao longo da cadeia depende apenas da posição em que ele se encontra, não importando o caminho que percorreu até então. Essa propriedade define um típico sistema markoviano. A bem da verdade, pode-se pensar o movimento browniano como o limite do *random walk* em que se realiza passos aleatórios mais e mais frequentes. Assim, utiliza-se aqui o termo “caminhar por passos aleatórios” que denota apenas a

aleatoriedade do movimento realizado pela quasi-partícula.

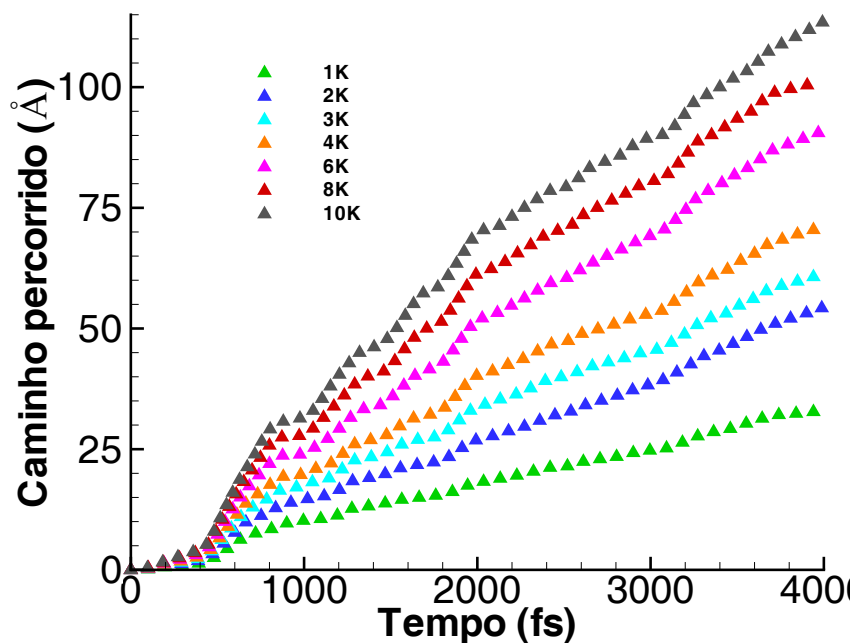


Figura 3.7: Representa o caminho percorrido por excítons livres em cadeia polimérica de 80 sítios a diferentes temperaturas.

Na Figura 3.7 observa-se a distância percorrida pela quasi-partícula no espaço de tempo de 4000 fs para diferentes temperaturas. Para os banhos térmicos mais energéticos verifica-se maior movimentação desses portadores. Em que pese tratar-se de diferentes condições iniciais, nota-se que o comportamento da quasi-partícula é muito semelhante para os diversos regimes mostrados — nota-se, em todos os casos, uma dispersão aproximadamente linear. A principal diferença está no ganho de energia nos momentos iniciais (até 800 fs) em que se vê que para banho térmico mais energético tem-se a inclinação da curva mais expressiva. Conseqüentemente, ocorre ganho de energia cinética e a quasi-partícula caminha com maior velocidade pela cadeia, o que é consistente com o princípio de conservação de energia.

Entende-se também, da Figura 3.7, que em virtude de o excíton não possuir carga efetiva e ainda por não haver campo elétrico externo, não há efeitos de deriva

ou outras resultantes que influencie o movimento dessas quasi-partículas. Logo, todo o caminho percorrido e a energia adquirida por essa dentro da macromolécula se deve a efeitos termodinâmicos.

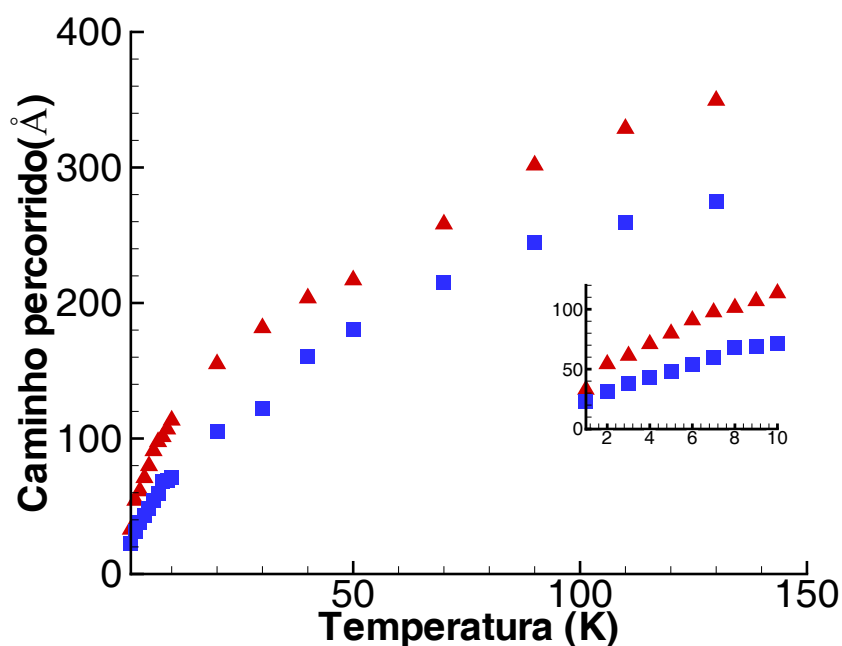


Figura 3.8: O gráfico apresenta o caminho percorrido em função da temperatura do banho térmico. Em vermelho, tem-se 80 sítios e um éxciton presente na cadeia. Em azul, verifica-se 160 sítios com dois éxcitons livres. Devido a condição de contorno periódica os dois casos possuem a mesma densidade de éxcitons, porém no segundo caso os éxcitons podem se aproximar e portanto interagir de forma mais efetiva.

Aprofundando o entendimento acerca de quanto um éxciton caminha em uma cadeia como função da temperatura do banho térmico em que está inserido, apresenta-se agora o caminho percorrido em função da temperatura do banho térmico para um espectro maior de valores de temperatura, Figura 3.8. Em vermelho, tem-se uma cadeia com 80 sítios e apenas um éxciton presente nela. Em azul, há uma cadeia de 160 sítios mas agora contendo dois éxcitons livres. Devido a condição de contorno periódica os dois casos possuem a mesma densidade de éxcitons, porém no segundo caso os éxcitons podem se aproximar e portanto interagir de forma mais efetiva.

Depreende-se da Figura 3.8 que, apesar de em ambos os casos as quasi-partículas estarem livres na cadeia e a densidade ser a mesma, a presença de mais portadores não favorece o livre caminhar das quasi-partículas dentro da macromolécula. Verifica-se que o éxciton sozinho (vermelho) percorre maior distância quando comparado ao caso em que se tem dois éxcitons livres em uma única cadeia (azul). Observe, no destaque da figura, que para pequenas temperaturas a diferença entre o caminho total percorrido pelos dois tipos de sistema é pequena, mas que os pontos em azul possuem uma tendência de saturação precoce maior que os vermelhos. Esse fato pode ser devido tanto à própria interação das quasi-partículas quanto ao mecanismo de termalização diferenciado que cadeias de diferentes extensões exibem.

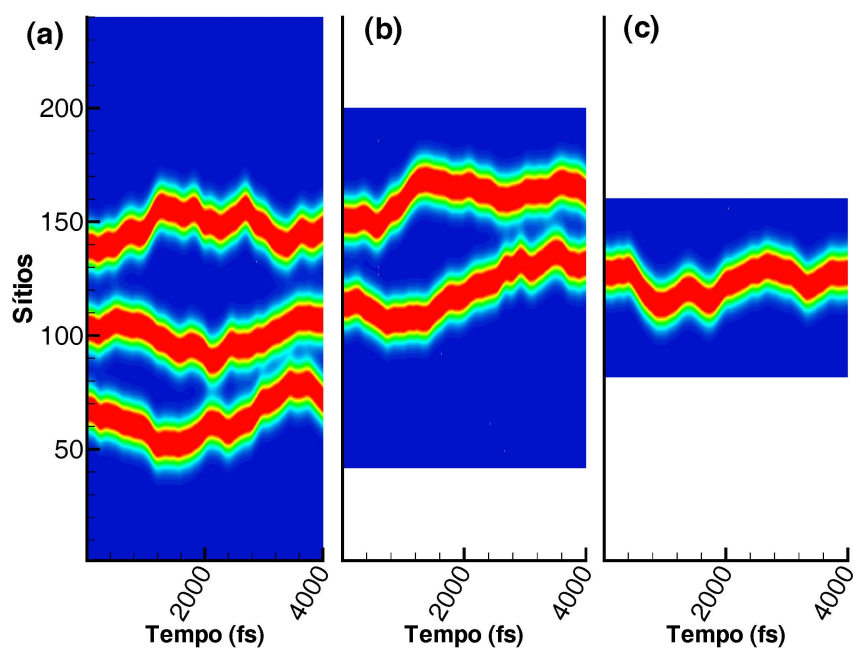


Figura 3.9: A figura apresenta a evolução temporal da densidade de spin de 3, 2 e 1 éxcitons em a, b e c respectivamente. O comportamento é análogo em todos os casos. Não se observa efeito de difusão nesta escala de tempo.

Quando se compara a densidade de spin de três, dois e um éxciton alocados em uma cadeia polimérica, observa-se que o comportamento das quasi-partículas é

análogo em todos os casos. Entende-se que apesar de todos os efeitos térmicos presentes não há que se falar em difusão dessas quasi-partículas em cadeias de polímeros conjugados para essa escala de tempo, uma vez que a densidade desses portadores não interfere na quantidade de sítios que elas percorrem, conforme visto na Figura 3.9. Pode-se pensar que essas entidades se comportam de modo a atrapalhar o livre caminhar umas das outras fazendo com que as cadeias com maior quantidade de éxcitons tenham menor liberdade desses portadores em seu interior. Assim, a maior quantidade de éxcitons em uma cadeia de polímero conjugado não necessariamente aumentará a possibilidade das quasi-partículas atingirem as interfaces Doador-Aceitador, dissociando-se e, conseqüentemente gerando fotocorrente efetiva em dispositivos semicondutores orgânicos.

Esse entendimento, apesar de pouco intuitivo, é corroborado com as leis da termodinâmica e com o modelo implementado nessas simulações em que, para manter o equilíbrio térmico, é inserido uma força dissipativa no sistema. O erro de aproximadamente cinco por cento nas medidas de temperatura de equilíbrio se deve à hamiltoniana eletrônica que não possui termo quadrático e, por isso, não contempla, ao menos explicitamente, os efeitos de temperatura.

O histórico de como cada quasi-partícula evoluiu no sistema depende das condições iniciais e da semente (fator randômico) utilizada nas simulações. Observe que nesta escala de tempo a amplitude do movimento devido ao *random walk* é muito maior que a do efeito de diferença de concentração. Sabe-se que, quanto maior a mobilidade local das quasi-partículas no interior da macromolécula, maior a intensidade do fator difusivo para o movimento dessas entidades. No entanto, fica constatado que a probabilidade de um éxciton difundir por diferença de concentração é menor que o caminhar por passos aleatórios ao longo da cadeia. Assim, a probabilidade de um par elétron-buraco percorrer acidentalmente o polímero e atingir um eletrodo dentro do seu tempo de vida, cresce com o aumento da temperatura e não é

influenciado por efeitos de concentração dessas quasi-partículas frente à supremacia do *random walk* com relação aos efeitos de difusão.

Por meio dessas simulações, as quasi-partículas (pólaron e éxciton) foram inicialmente criadas e colocadas livres para caminhar ao longo da cadeia por passos aleatórios. Todas as simulações duram 4000 fs, logo não há problemas relacionados à criação dessas quasi-partículas. O tempo de duração do experimento é considerado suficiente para a visualização da região de interesse, qual seja, a curva de termalização.

3.2 Criação de Éxcitons

No processo de formação de éxcitons nas cadeias de polímeros, o principal fenômeno envolvido é a fotoexcitação. Um fóton colide com a cadeia e gera o par elétron-buraco. Neste estudo, simulamos diversos tipos de fotoexcitações em um sistema de cadeias acopladas com o objetivo de caracterizar os diferentes éxcitons *interchain*.

Uma fotoexcitação pode ser simulada mudando a ocupação dos elétrons do sistema. Especificamente no modelo, a fotoexcitação é simulada modificando os orbitais moleculares ocupados na Equação 2.9. É importante ressaltar que este procedimento parte da aproximação usual de se considerar orbitais virtuais como estados excitados. Ainda no que refere-se às fotoexcitações é importante observar que os orbitais moleculares do sistema de cadeias acopladas são quase degenerados. Se considerarmos um sistema de moléculas não interagentes, uma vez que as duas cadeias são indistinguíveis, de fato os estados seriam duplamente degenerados. Com o acoplamento entre as cadeias os estados perdem a degenerescência; no entanto, permanecem com energias muito próximas quando comparadas à energia do fóton. Assim, para o estudo de absorção de fótons com energias próximas a energia do *gap*,

devemos considerar o dobro de transições que considerariamos no caso de uma única cadeia.

O sistema tratado constitui-se de um par de cadeias totalmente interagentes de cis-poliacetileno com 100 sítios cada. Considerando a notação: transição do último orbital molecular ocupado para o primeiro orbital molecular desocupado como HOMO-LUMO, estudou-se as transições HOMO-LUMO e HOMO-LUMO+1 que consistem nos primeiros estados quase degenerados. Em todos os casos a fotoexcitação foi simulada em 6 fs.

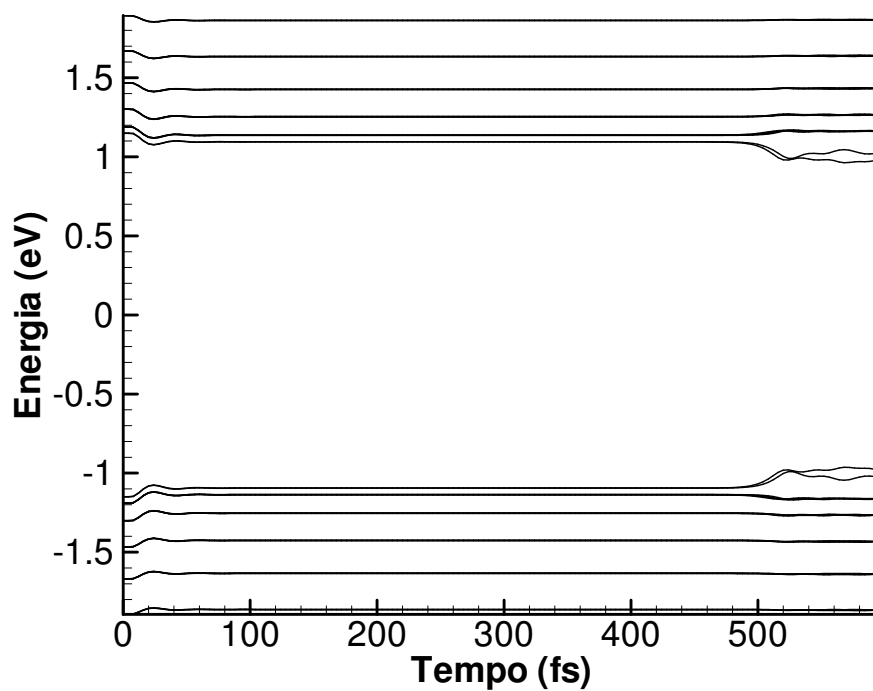


Figura 3.10: Níveis de energia do éxciton na excitação HOMO-LUMO a 0K.

Na Figura 3.10 tem-se a evolução temporal dos níveis de energia do sistema das duas cadeias para a fotoexcitação HOMO-LUMO no caso de ausência de temperatura. Nos primeiros 20 fs observa-se uma flutuação dos níveis de energia decorrente da absorção do fóton. Após aproximadamente 500 fs, nota-se um es-

treitamento dos níveis de energia. Este estreitamento corresponde a uma relaxação da rede característica da criação de um éxciton. Note que os estados visualmente parecem degenerados nos primeiros 500 fs. Após a formação do éxciton esses estados mostram-se distintos. Uma observação importante a ser feita diz respeito ao tempo de criação da quasi-partícula. O tempo de criação desse tipo de estrutura em polímeros conjugados é da ordem de 80 fs [20]. No entanto, percebe-se a criação após 500 fs, ou seja, mais de cinco vezes o tempo esperado. Esta discrepância no tempo de criação pode ser atribuída à grande simetria do sistema. Note que foram utilizadas condições de contorno periódicas na ausência de efeitos de temperatura.

Uma forma de confirmarmos esta última hipótese, bem como termos segurança na qualidade da simulação executada, consiste em analisar a mesma excitação sob efeito de temperatura, resultado mostrado na Figura 3.11. Percebemos a mesma perturbação nos níveis de energia na parte inicial da simulação, fato esperado uma vez que a excitação executada foi idêntica, como já ressaltamos. Para este caso, a criação do éxciton ocorre em torno de 100 fs, na mesma ordem de tempo de criação esperado. Da mesma maneira que na situação anterior, notamos que os níveis de energia anteriormente quase degenerados tendem a ser separados após a criação do éxciton. A quebra de simetria bem como a energia fornecida pela temperatura auxilia na relaxação da rede. Esse tipo de resposta já foi obtida para a criação de pólarons e sólitons demonstrando a consistência do resultado[16]. Ainda, os resultados obtidos sugerem a importância de se considerar efeitos de temperatura quando da simulação de fotogeração de éxcitons em cadeias de polímeros condutores, em particular no que diz respeito ao tempo de criação da quasi-partícula.

Outro importante fator na caracterização dos éxcitons é a comparação entre o comportamento e a estrutura das quasi-partículas criadas a partir de excitações entre níveis distintos, a saber, HOMO-LUMO+1. É importante ressaltar que essas duas excitações — HOMO-LUMO e HOMO-LUMO+1 — são oriundas da absorção

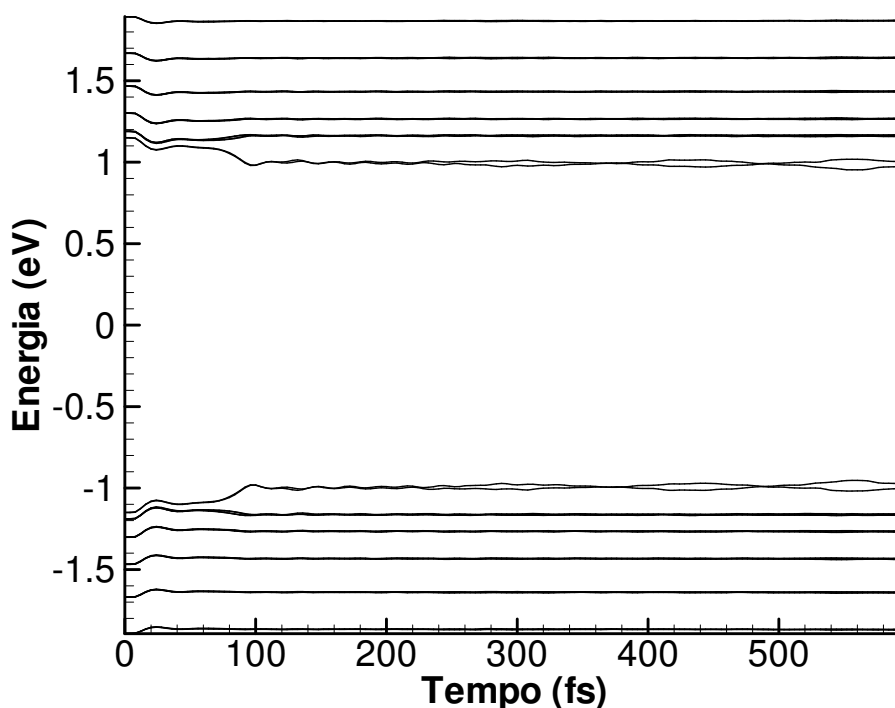


Figura 3.11: Níveis de energia do éxciton na excitação HOMO-LUMO a 50K.

de fótons praticamente com a mesma energia. Lembrando que os orbitais LUMO e LUMO+1 do sistema acoplado são obtidos a partir de orbitais LUMO de cadeias indistinguíveis.

Mesmo uma acurada análise na evolução temporal dos níveis de energia para o caso da transição HOMO-LUMO+1 não permite observar diferenças apreciáveis em relação aos níveis anteriormente mostrados — referentes à excitação HOMO-LUMO¹. Isso acontece devido ao fato de as excitações serem energeticamente próximas fazendo com que a relaxação da rede subsequente à absorção não difira apreciavelmente entre os dois casos. Como resultado, as oscilações da rede se mostram muito semelhante, fato refletido nos níveis de energia.

¹A evolução temporal dos níveis de energia não é apresentado devido a semelhança mencionada no texto.

A Figura 3.12 apresenta a evolução temporal do parâmetro de ordem do comprimento de ligação de uma das cadeias à temperatura de 50K para a fotoexcitação HOMO-LUMO+1. A fenomenologia sugerida pela análise das evoluções temporais dos níveis de energia é corroborada. Note, na figura, que a zona plana corresponde a parte totalmente dimerizada da cadeia. No centro observa-se uma deformação da rede característica de uma quasi-partícula. É importante ressaltar que a ordem de grandeza da deformação é aproximadamente metade da deformação característica de um pólaron [20]. Também, o tempo de criação da deformação concorda com o sugerido nos níveis de energia. Os resultados observados para a fotoexcitação HOMO-LUMO e HOMO-LUMO+1 são totalmente análogos no que concerne à deformação de rede e níveis de energia. De forma análoga as evoluções temporais dos parâmetros de ordem no caso da fotoexcitação HOMO-LUMO foram omitidos devido semelhança entre eles.

A grande semelhança observada entre essas duas fotoexcitações é esperada, conforme visto. Entretanto, em virtude de se tratar de estados distintos, alguma diferença nas propriedades do sistema deve ser percebida. A Figura 3.13 apresenta a densidade de carga de uma das cadeias para a fotoexcitação HOMO-LUMO+1 à temperatura de 50K em três instantes de tempo.

A partir da situação da cadeia não perturbada, isto é, anteriormente à fotoexcitação (4 fs, em preto), observa-se uma evolução do parâmetro de ordem de densidade de carga a conformações mais perturbadas para uma das cadeias do par acoplado. A curva verde, referente ao tempo 280 fs, por exemplo, mostra uma clara oscilação do padrão de cargas, remetendo ao processo de relaxação da rede. Já em 600 fs (curva vermelha), temos a maior concentração de carga, associada à presença do portador na cadeia. Ao observarmos o padrão da outra cadeia verificamos um comportamento qualitativamente semelhante, porém, com formação de carga com mesmo módulo, mas de sinal contrário. Uma investigação conjunta dos resulta-

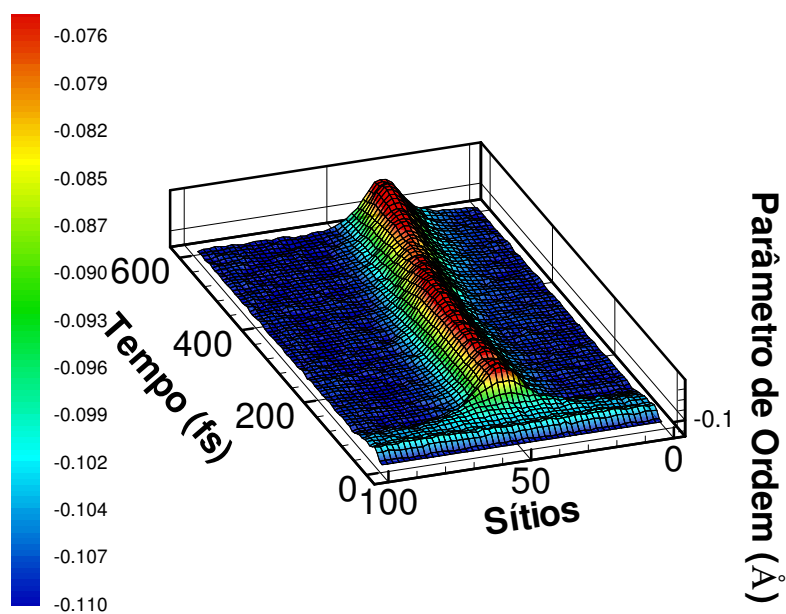


Figura 3.12: Evolução temporal do parâmetro de ordem do éxciton no caso da excitação HOMO-LUMO a 50K.

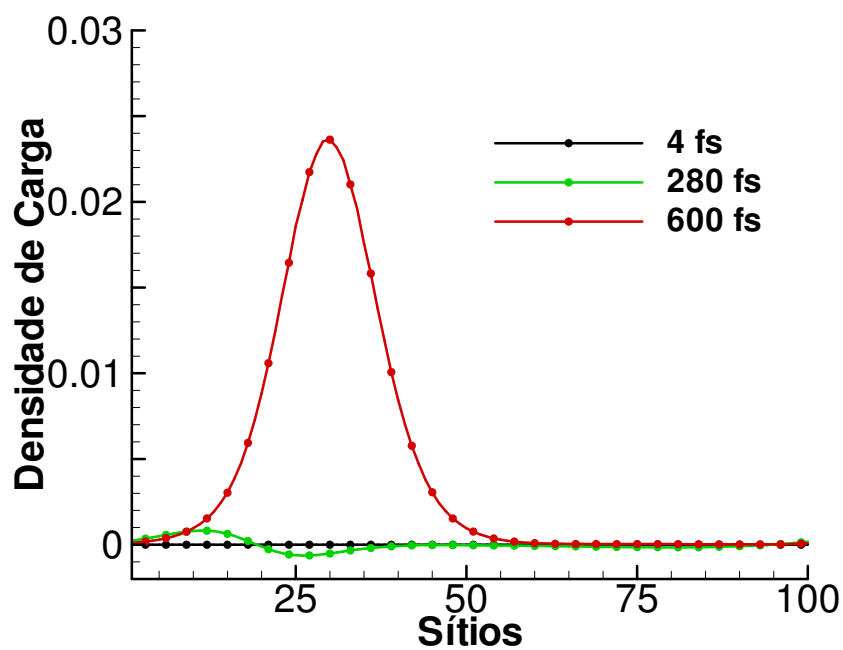


Figura 3.13: Perfil da densidade de carga em instantes distintos.

dos de parâmetro de ordem e densidade de carga para esses casos, permite-nos a identificação da quasi-partícula em pauta como um pólaron-éxciton [21].

O fato mais importante a ser ressaltado, é a completa discrepância desses resultados quando comparados aos da excitação HOMO-LUMO. Ao repetirmos as mesmas simulações descritas anteriormente para esta excitação, observa-se uma completa ausência de deformação de carga, o que é consistente com a definição de um éxciton *interchain*. A comparação entre esses resultados confirma o fato esperado de excitações distintas darem origem a éxcitons de diferentes naturezas.

Em suma, a excitação HOMO-LUMO gera um éxciton *interchain* usual enquanto a excitação HOMO-LUMO+1 gera um pólaron-éxciton. Os resultados obtidos mostraram, também, que a consideração de efeitos térmicos é de fundamental importância para a boa descrição do fenômenos envolvendo dinâmica e geração de éxcitons.

3.3 Influência da Fotoexcitação na Dinâmica de Éxcitons

Foram realizadas simulações de diferentes tipos de fotoexcitações em diversos regimes de temperatura, para um par de cadeias acopladas de poliacetileno, cada uma contendo 100 sítios. Aplica-se condições de contorno periódicas para minimizar eventuais erros numéricos. Ocorre que um elétron é ejetado da cadeia 01 e absorvido pela cadeia 02; nesse momento investiga-se a dinâmica da estrutura resultante, uma quasi-partícula conhecida como éxciton. A análise aqui realizada leva em consideração o parâmetro de ordem médio oriundo da densidade de carga. O objetivo é promover uma melhor visualização dos resultados obtidos e conseqüentemente facilitar a interpretação dos dados das simulações.

Inicia-se considerando a influência da temperatura na dinâmica do sistema. Considera-se, ainda, a utilização de termos de flutuação gerados randomicamente em

cada simulação. Observa-se, portanto, pequenas diferenças nos resultados obtidos à mesma temperatura. Foram realizadas cinco simulações diferentes para cada valor de temperatura. Apesar disso, tem-se que, à mesma temperatura, os resultados obtidos são basicamente os mesmos assim como sua interpretação.

Fundamental para este trabalho é entender como a temperatura influencia o processo de relaxação de éxitons. Em publicações recentes verificou-se a ausência de oscilações no decaimento de éxitons à temperatura de 0 K [13]. Nota-se também que no regime de temperaturas entre 50 e 300 K, o sistema não se comporta de forma consideravelmente diferente. Logo, para se ter ganhos qualitativos no entendimento do processo de relaxação dessas quasi-partículas executou-se simulações com o sistema sujeito apenas à temperatura de 50 K.

Nas Figuras 3.14 e 3.15 visualiza-se os processos de relaxação de um éxciton criado por fotoexcitação do tipo HOMO-LUMO+1 e HOMO-1-LUMO+1 respectivamente. Nos dois casos, para melhor compreensão dos resultados faz-se o gráfico do parâmetro de ordem em função da posição na cadeia (sítio) e em função do tempo (fs). Cada gráfico apresenta apenas a parte correspondente à carga positiva do éxciton. Pelo princípio da conservação da carga para cada cadeia carregada, há uma outra cadeia acoplada no mesmo sistema carregada com carga de mesmo módulo e sinal contrário, no entanto, aqui não é mostrado.

Nas duas figuras observa-se claramente um par de estruturas interagentes que representam a distorção dos sítios das cadeias da macromolécula. Verifica-se também, para as fotoexcitações com maior *gap*, Figura 3.15, que essas estão relacionadas com maior amplitude de distorção da cadeia. Tal fato encontra suporte no princípio fundamental da conservação de energia. Considerando que a energia é proporcional ao quadrado da amplitude, espera-se que transições mais energéticas criem processos de relaxação com amplitudes mais elevadas.

Ainda considerando o processo de relaxação de éxitons, observa-se uma

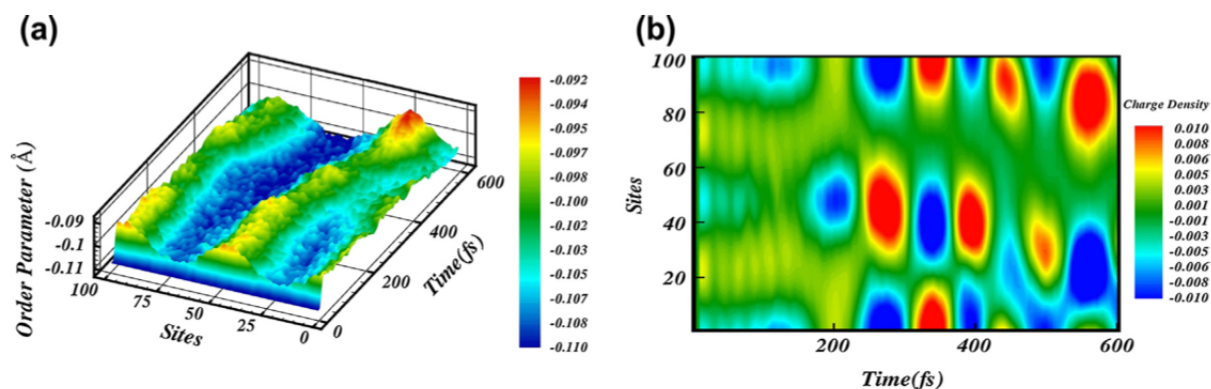


Figura 3.14: (a) Evolução temporal do parâmetro de ordem do éxciton no caso da excitação HOMO-LUMO+1 a 50K. (b) Perfil da densidade de carga ao longo da cadeia.

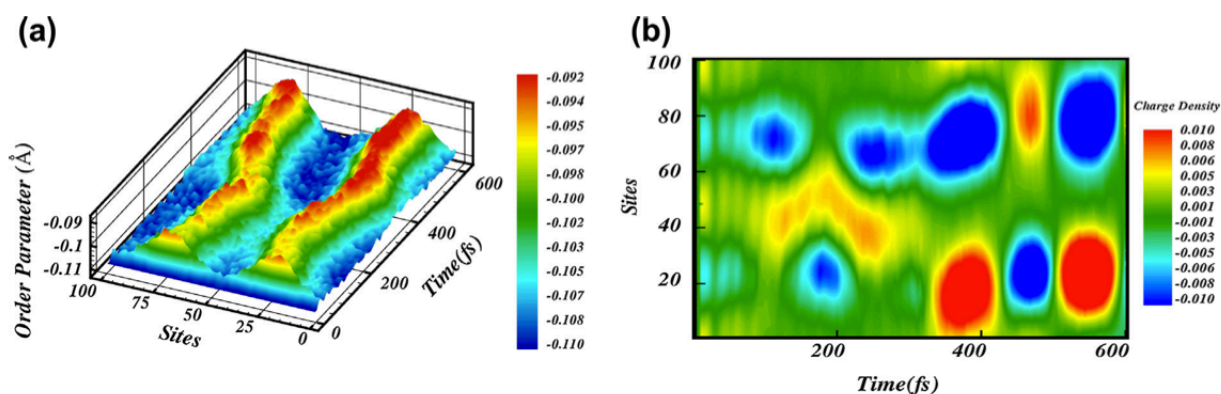


Figura 3.15: (a) Evolução temporal do parâmetro de ordem do éxciton no caso da excitação HOMO-1-LUMO+1 a 50K. (b) Perfil da densidade de carga ao longo da cadeia.

diferente e interessante propriedade física nas Figuras 3.14b e 3.15b que ilustram o perfil de densidade de carga ao longo da cadeia. Sabe-se que a fotogeração de éxcitons em regimes de temperaturas diferentes de zero gera um dipolo oscilante característico. Note, nas figuras, que a oscilação ocorre de tal modo a preservar o somatório de cargas igual a zero ao longo da cadeia. As regiões azuis do gráfico, que representam zonas de cargas negativas, se alternam com as regiões vermelhas

que representam cargas positivas. Essa característica é uma propriedade geral desse tipo de éxciton. O resultado mais relevante é encontrado quando as duas figuras são comparadas. Verifica-se imediatamente a diferença na frequência de oscilação do dipolo. Na Figura 3.14b, observa-se maior frequência do que a Figura 3.15b, que corresponde ao processo mais energético de fotogeração dessa quasi-partícula.

Esse resultado sugere que quanto mais energético for a criação do éxciton, menor é a frequência de oscilação de dipolo associado. Esse fato está relacionado com os modos normais que podem ocorrer em cada tipo de transição. Logo, verifica-se que, independentemente da temperatura do sistema, a diferença de energia da fotoexcitação influencia sensivelmente o comportamento do processo de geração de éxcitons.

Observe que há concordância entre esse dois últimos resultados: excitações mais energéticas geram dipolos oscilantes com maior amplitude e menor frequência, enquanto que excitações menos energéticas induzem dipolos oscilantes cuja amplitude é menor e em consequência, com frequências maiores. Esses resultados são concordantes com o princípio da conservação da energia e indicam que o método utilizado se mostra competente quando se trata de reconhecer uma fotoexcitação a partir de processos de relaxação.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Estudou-se os efeitos da temperatura na criação de éxcitons em duas cadeias acopladas de 100 sítios, sendo apresentado nesse trabalho casos referentes a dois regimes distintos ($T=0$ e $T=50$ K). Para tanto, utilizou-se o modelo SSH modificado para incluir os efeitos de temperatura na criação desses portadores. A simulação da temperatura foi feita através de uma equação de Langevin, inserida no formalismo de Euler-Lagrange. A dinâmica da rede foi estudada pela resolução conjunta das equações de Euler Langrange e pela equação de Schrödinger dependente do tempo para a parte eletrônica. Observou-se ainda, o comportamento de diferentes tipos de éxcitons conforme a excitação que os criou.

Investigou-se a influência de uma dada transição para o processo de relaxação de éxcitons em cadeias de polímeros conjugados, utilizando-se, para um par de cadeias acopladas, o modelo SSH modificado para incluir os efeitos de temperatura e então simular diferentes tipos de fotoexcitações. Considerou-se um par de cadeias de polímeros conjugados completamente interagentes em que foi simulado a extração de um elétron de uma cadeia e a inserção dele na outra. Como a inclusão de efeitos de temperatura induz, no processo de relaxação dessas quasipartículas, um dipolo oscilante, relacionou-se as propriedades desse fenômeno físico com o tipo

de excitação realizada.

Foi observado um dipolo oscilante de determinada carga em uma dada cadeia, e na outra cadeia, acoplada, um outro dipolo com as mesmas características, mas de carga oposta. Foi observado também fenômenos de repulsão eletrostática entre dois centros de carga, em uma mesma cadeia. Os resultados sugerem que transições mais energéticas estão relacionadas com dipolos oscilantes de maior amplitude e menor frequência, quando comparados com fotoexcitações cujo *gap* de energia é menor. Fato esse absolutamente congruente com o princípio da conservação da energia.

Relativamente aos processos de deriva e difusão dessas quasi-partículas, em cadeias de polímeros conjugados, obteve-se resultados verdadeiramente interessantes. O pólaron livre submetido a campo realiza movimento ao longo da cadeia de forma a alterar o perfil da temperatura do sistema ao longo do tempo. Ao percorrer a cadeia essa quasi-partícula dissipa energia na forma de Efeito Joule, fazendo com que a curva de temperatura do sistema, ao longo do tempo seja bem característica. Notou-se que o pólaron ganha energia do banho térmico quase que instantaneamente, 200 fs. Devido a seu ganho de velocidade ele passa a derivar e difundir, ao longo da cadeia fazendo com que os sítios sejam também perturbados e ganhando energia vibracional na forma de temperatura.

Entendeu-se também que o comportamento coletivo da nuvem eletrônica contribui intensamente para o ganho de energia térmica do sistema. O defeito, quasi-partícula, na estrutura eletrônica caminha ao longo da cadeia e esse, por possuir carga, gera Efeito Joule. Deve-se vislumbrar também que, na realidade, trata-se de toda a nuvem eletrônica da cadeia polimérica se movimentando, e por isso, verifica-se grande diferença na temperatura de equilíbrio do sistema independente da presença ou não de impurezas. Isso se dá em virtude do pólaron caminhar satisfatoriamente ao longo da cadeia, promovendo dissipação de energia por Efeito Joule.

Por meio da distorção de rede e a evolução temporal da densidade de carga ao longo da cadeia, verificou-se que a quasi-partícula percorre a cadeia em virtude da polarização da carga estar bem definida localmente ao longo do tempo. Ainda, sabendo que a área abaixo da curva representa a carga total da quasi-partícula, obteve-se valores equivalentes à uma unidade da carga do elétron, valor esse compatível com a existência de um pólaron na cadeia.

Para caracterizar o tempo de termalização realizou-se simulações para diferentes temperaturas utilizando-se também diferentes quasi-partículas. No caso em que se tem o mesmo portador, observa-se que a curva de termalização é muito semelhante para os diferentes valores de temperatura e assim verifica-se que não há fenômenos físicos oriundos da diferença de temperatura na escala de tempo utilizada. No caso em que se compara o comportamento do éxciton e do pólaron, verifica-se que esse ganha mais energia do banho térmico e percorre a cadeia com maior velocidade gerando maior energia térmica por Efeito Joule. Enquanto que aquele ganha energia de forma mais discreta termalizando a uma temperatura notoriamente inferior. Entende-se que em virtude do éxciton ser uma quasi-partícula composta pelo estado ligado de dois pólarons sendo um positivo e um negativo, esse caminha de forma mais lenta promovendo menor quantidade de colisões na rede e assim dissipando menos energia na forma de calor. O fato do éxciton possuir carga nula contribui para o entendimento de que essa quasi-partícula, apesar de não possuir carga, gera efeito análogo ao Efeito Joule que modifica o perfil de temperatura do sistema.

A importância deste trabalho reside na descrição do comportamento de éxcitons após serem criados e ao tempo em que percorrem a cadeia de um polímero conjugado. Portanto, trata-se de esclarecer o fenômeno de transporte de quasi-partículas em polímeros conjugados sob efeito de temperatura, bem como em dispositivos eletrônicos como células fotovoltaicas e led's orgânicos. Para tal, buscou-se

caracterizar o comportamento de quasi-partículas (pólarons e éxcitons) que percorrem uma cadeia de polímero conjugado para diferentes regimes de temperatura. Implementou-se esse estudo para diferentes densidades de éxcitons visando estabelecer características dos fenômenos envolvidos. Por fim, as quasi-partículas aqui estudadas caminham ao longo da cadeia predominantemente por passos aleatórios, e apesar de não possuir carga, no caso de éxcitons, provocam no sistema Efeito Joule devido a seu movimento. Também, não se verificou efeitos de difusão relacionados à quantidade e densidade desses portadores em uma dada cadeia. Observou-se aqui que ao criar éxcitons por fotoexcitação com a inclusão de efeitos de temperatura, gera-se um dipolo oscilante cuja frequência depende da energia da fotoexcitação.

Um fator importante a ser vislumbrado em trabalhos futuros é relacionar o tempo de vida dessas quasi-partículas com a distância percorrida por elas ao longo da cadeia. Esses dados trarão informações fundamentais acerca da quantidade de portadores que se perdem ou são recombinados ao longo desse processo. Deve-se realizar estudos aplicados a dispositivos semicondutores orgânicos, no sentido de levar a uma visão mais profunda a relação da morfologia local, a topologia do dispositivo e a fotocorrente gerada. Isto tem consequências importantes para a otimização de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, destacando a necessidade de reduzir perdas. Ajustar a configuração do dispositivo em camadas para que as quasi-partículas geradas possam galgar os potenciais eletrostáticos e efetivamente gerar fotocorrente. A eficiência de componentes eletrônicos orgânicos poderá ser melhor entendida a partir do completo entendimento de como ocorre o processo de transporte de quasi-partículas em materiais semicondutores orgânicos. Melhorar a topologia desses dispositivos deve ser também foco de estudo de pesquisadores visando diminuir perdas e otimizar os processos físicos que ocorrem nesse sistemas.

Capítulo 5

Apêndice

Este apêndice aborda conceitos e notações básicas utilizadas neste trabalho. A modelagem teórica para descrição física dos polímeros conjugados, abordado nessa tese é escrito utilizando-se operadores de criação e aniquilação de estado, ou seja, em segunda quantização. Essa notação permite que as propriedades de antissimetria da função de onda sejam transferidas para as propriedades algébricas de determinados operadores. Diante das características do objeto de estudo desta tese, apresenta-se o problema de muitos corpos e, como consequência, introduz-se o mecanismo matemático necessário para tratar esse tipo de sistema. É válido ressaltar que o formalismo de segunda quantização não mostra novos fenômenos ou propriedades físicas do sistema, mas sim apresenta ferramenta robusta e confiável no tratamento de sistemas de muitos elétrons.

5.1 Problema de Muitos Corpos

Sistemas macroscópicos são compostos, em regra, por muitas partículas. No caso dos polímeros condutores, esses são entendidos como macromoléculas compostas de grande quantidade de sítios que se repetem devido a condições de contorno

periódicas. Nesse sentido, é efetivado tratamento em que leva-se em consideração as interações entre vários elétrons e sítios que compõe a cadeia. Considera-se então, a equação de Schrödinger para um sistema de muitos corpos

$$H|\psi(r, t)\rangle = i\hbar\frac{\partial}{\partial t}|\psi(r, t)\rangle \quad (5.1)$$

onde $|\psi\rangle$ é o estado do sistema. Os elétrons e os núcleos são descritos em função das coordenadas r_i e R_A respectivamente. A distância entre elétrons é dada por $r_{ij} = |r_i - r_j|$ e entre os núcleos dada por $R_{AB} = |R_A - R_B|$. A distância entre um elétron e um núcleo é dada por $r_{iA} = |r_i - R_A|$. Os índices i, j enumeram os elétrons e o índices A, B classificam os núcleos.

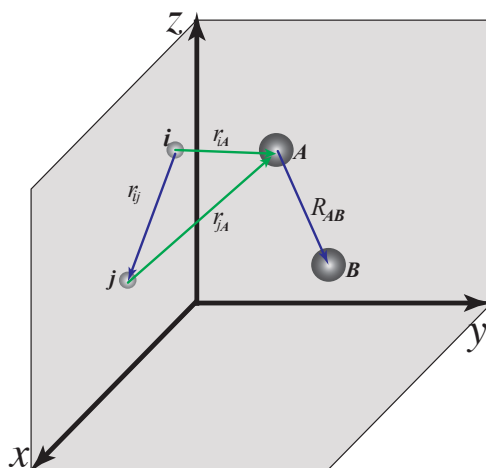


Figura 5.1: Sistema de coordenadas moleculares.

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

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

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

Para operacionalizar a resolução do problema de muitos corpos utiliza-se a aproximação de Born-Oppenheimer. Tal mecanismo consiste em dividir o hamiltoniano do sistema, discriminando o movimento nuclear do movimento eletrônico. Fisicamente, considera-se que os elétrons possuem massa muito menor que os núcleos e se reconfiguram quase instantaneamente a qualquer disposição nuclear. Desse modo, resolve-se primeiramente a parte eletrônica da equação, considerando a posição fixa dos núcleos, para então resolver a equação de Schrodinger para os núcleos pesados em movimento. Assim, pode-se separar explicitamente a parte eletrônica do hamiltoniano, tal que,

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

Por fim, após resolvida a equação de Schrödinger para o hamiltoniano eletrônico obtém-se em uma função de onda que descreve, explicitamente, o movimento dos elétrons em relação a suas coordenadas e parametricamente em relação as coordenadas nucleares $\Phi_{ele} = \Phi_{ele}(r_i, R_A)$. Isto é, para uma nova configuração de núcleos haverá uma nova solução, Φ_{ele} , para o sistema.

Nessa notação o elétron é descrito não só pelas três coordenadas espaciais mas também é preciso definir uma variável ω relacionada ao spin. Assim, a nova coordenada $x = x(r, \omega)$ relaciona-se à posição e ao spin. Com isso, para um sistema de N elétrons, o estado será descrito por: $\Phi = \Phi(x_1, x_2, \dots, x_N)$.

5.2 Princípio da Antissimetria

Sabe-se que uma função de onda deve satisfazer a equação de Schrödinger para ser a solução de um sistema quântico de muitos elétrons. No entanto, esse não é o único requisito. A função de onda deve ser, ainda, antissimétrica. A permutação de partículas, num sistema de duas partículas idênticas, deve resultar em uma configuração descrita pela mesma função de onda da configuração original (quando as partículas têm spin inteiro) ou numa mudança de sinal desta função de onda (para partículas de spin semi-inteiro). Por isso, dois elétrons (partículas de spin semi-inteiro) não podem estar em um mesmo estado quântico. A função de onda do sistema composto pelos dois teria que ser igual a sua simétrica. A única função que atende a esta condição é a função identicamente nula, mas ainda sim de forma precária pois questões fundamentais como a normalização e projeção, por exemplo, são desconsideradas. Logo, diz-se que a função de onda tem que ser antissimétrica com relação à troca das coordenadas de dois elétrons: *“Uma função de onda de muitos elétrons deve ser antissimétrica, com respeito a uma inversão da coordenada x (posição e spin) de quaisquer dois elétrons”*. Matematicamente podemos escrever o princípio de antissimetria como:

$$\Phi(x_1, \dots, x_i, \dots, x_j, \dots, x_N) = -\Phi(x_1, \dots, x_j, \dots, x_i, \dots, x_N).$$

Apresenta-se então uma forma geral do princípio de exclusão de Pauli, um dos postulados da mecânica quântica, que pode ser introduzido em nossa formulação pelos determinantes de Slater.

Define-se *orbital espacial* como sendo a função de onda que descreve uma única partícula. Como, neste trabalho, trata-se de estrutura eletrônica de macromoléculas, fala-se em *orbitais moleculares* quando se refere às funções de onda de elétrons em moléculas. O orbital espacial $\psi_i(r)$ é função do vetor posição r . Essa coordenada descreve a distribuição espacial de um elétron onde a probabilidade de

achá-lo em um volume dr é dada por $|\psi_i(r)|^2 dr$. Orbitais moleculares espaciais geralmente assumem uma forma ortonormal, isto é,

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

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker e o $*$ representa a operação de conjugação complexa. Para o caso em que se escolhe orbitais espaciais convenientes e que formem uma base, pode-se escrever qualquer função como

$$f(r) = \sum_{i=1}^{\infty} b_i \psi_i(r),$$

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

Completando a descrição da equação eletrônica, precisa-se representar completamente o elétron. Inclui-se duas funções de Spin: $\alpha(\omega)$ spin up e $\beta(\omega)$ spin down. Denota-se as três coordenadas espaciais e a de spin por χ : $\chi = \{r, \omega\}$. Dessa forma, introduz-se o spin para completar a descrição da função de onda do elétron. As quatro coordenadas do elétron podem ser escritas utilizando-se a função de onda “spin orbital”, a qual deve ser separada na parte espacial e de spin. Tem-se então que:

$$\chi(x) = \begin{cases} \psi(r)\alpha(\omega) \\ \text{ou} \\ \psi(r)\beta(\omega), \end{cases} \quad (5.2)$$

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

Logo, a função de onda do sistema de N elétrons não-interagentes e não antissimetrizadas é dada pelo produto das funções de onda dos orbitais eletrônicos

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2)\dots\chi_k(x_N). \quad (5.3)$$

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

constante somada ao hamiltoniano não influencia na solução. A função de onda Ψ é dada pelo *produto de Hartree* como na equação 5.3. Nesta formulação, as energias são relacionadas por,

$$\mathcal{H}\Psi = E\Psi,$$

em que a energia total é dada pela soma das energias dos orbitais de cada elétron,

$$E = \varepsilon_i + \varepsilon_j + \dots + \varepsilon_k.$$

Deve-se lembrar que o produto de Hartree não é válido para a representação de estados coletivos de férmions já que essa função não é antissimétrica pela troca de partículas.

5.3 Determinantes de Slater

Considerando que os elétrons são independentes e que o Hamiltoniano se apresenta na forma descrita na seção anterior, verifica-se uma falha no produto de Hartree. Ele não leva em conta a indistinguibilidade dos elétrons, mas diretamente, contabiliza e discrimina elétrons em seus respectivos orbitais moleculares. O princípio da antissimetria não faz distinção entre elétrons idênticos e determina que funções de onda sejam antissimétricas (mudem de sinal) quando se permutam partículas, seja espacialmente seja em coordenadas de spin.

Visto que o produto de Hartree não satisfaz o princípio da antissimetria, pode-se obter a função de onda antissimétrica na forma de um determinante, conhecido como determinante de Slater. Considerando um sistema de dois elétrons, a função de onda que representa o elétron um ocupando o orbital $\chi_i(x_1)$ e o elétron dois ocupando o orbital $\chi_j(x_2)$ é dada por:

$$\Psi_{12}(x_1, x_2) = \chi_i(x_1)\chi_j(x_2). \quad (5.4)$$

Da mesma forma, a função de onda que representa o elétron dois ocupando o orbital $\chi_i(x_2)$ e o elétron um ocupando o orbital $\chi_j(x_1)$ é dada por:

$$\Psi_{21}(x_2, x_1) = \chi_i(x_2)\chi_j(x_1). \quad (5.5)$$

Essas funções são visivelmente diferentes e o produto de Hartree, nesse caso, evidencia a diferença quando da troca de dois elétrons. No entanto, pode-se obter uma função de onda que satisfaça o princípio da antissimetria, com a combinação linear adequada das duas equações anteriores.

$$\Psi(x_2, x_1) = \frac{1}{\sqrt{2}}[\chi_i(x_1)\chi_j(x_2) - \chi_i(x_2)\chi_j(x_1)]. \quad (5.6)$$

Verifica-se então que:

$$\Psi_{12}(x_1, x_2) = -\Psi_{21}(x_2, x_1). \quad (5.7)$$

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

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

$$\Psi(x_1, x_2) = \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) \end{vmatrix}, \quad (5.8)$$

Para o caso de N elétrons, tem-se:

$$\Psi(x_1, x_2, \dots, x_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_i(x_1) & \chi_j(x_1) & \dots & \chi_k(x_1) \\ \chi_i(x_2) & \chi_j(x_2) & \dots & \chi_k(x_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_i(x_N) & \chi_j(x_N) & \dots & \chi_k(x_N) \end{vmatrix}, \quad (5.9)$$

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

O determinante de Slater ao dar origem à função de onda, garante a antissimetria com respeito a troca de partículas, assim como a impossibilidade de que duas partículas estejam no mesmo estado quântico, aspecto fundamental ao se tratar de sistemas fermiônicos.

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

$$\Psi(x_1, x_2 \dots x_n) = |\chi_1(x_1)\chi_2(x_2)\dots\chi_n(x_n)\rangle.$$

5.4 Segunda Quantização

A segunda quantização é o formalismo matemático desenvolvido para tornarem algebraicas as considerações físicas acerca da antissimetria das funções de onda e, da mesma forma, o princípio da exclusão de Pauli. Assim, a segunda quantização é um formalismo no qual a propriedade de antissimetria das funções de onda é transferida para as propriedades algébricas de operadores. Considerando que o princípio da antissimetria é um axioma da mecânica quântica independente da equação de Schrödinger, pode-se satisfazer o princípio da antissimetria sem lançar mão da algebra de determinante de Slater, porém utilizando-se a segunda quantização. Dessa forma, a utilização explícita de determinantes, que demanda muito tempo e esforço computacional, não se faz necessária.

Deve-se lembrar que a matemática apresentada quando se trata sistemas moleculares em segunda quantização não apresenta diferentes resultados ou novos fenômenos físicos. Trata-se apenas de uma forma astuta de se operacionalizar matematicamente quando se considera os sistemas de muitos corpos envolvendo partículas de spin semi-inteiro, férmions.

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

$$a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle.$$

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

$$a_i^\dagger a_j^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_i^\dagger |\chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle \quad (5.10)$$

e por outro lado

$$a_j^\dagger a_i^\dagger |\chi_k \dots \chi_l\rangle = a_j^\dagger |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_j \chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = -|\chi_i \chi_j \chi_k \dots \chi_l\rangle, \quad (5.11)$$

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

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

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

$$a_j^\dagger a_i^\dagger + a_i^\dagger a_j^\dagger = \{a_j^\dagger, a_i^\dagger\} = 0 \quad (5.12)$$

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

$$a_j^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_j^\dagger.$$

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

$$a_i^\dagger a_i^\dagger = -a_i^\dagger a_i^\dagger = 0.$$

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

$$a_1^\dagger a_1^\dagger |\chi_2 \chi_3\rangle = a_1^\dagger |\chi_1 \chi_2 \chi_3\rangle = |\chi_1 \chi_1 \chi_2 \chi_3\rangle = 0$$

e de maneira geral

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

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

$$|K\rangle = |\chi_i \chi_j\rangle,$$

claramente

$$|K\rangle = a_i^\dagger |\chi_j\rangle.$$

Pelo adjunto, temos:

$$(|K\rangle)^\dagger = (a_i^\dagger |\chi_j\rangle)^\dagger = \langle \chi_j | (a_i^\dagger)^\dagger \equiv \langle \chi_j | a_i = \langle K|.$$

Multiplicando por $|K\rangle$ obtemos que

$$\langle K|K\rangle = \langle \chi_j | a_i | \chi_i \chi_j \rangle = 1,$$

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

$$a_i |\chi_i \chi_j\rangle = |\chi_j\rangle.$$

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

$$a_i |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle = |\chi_k \dots \chi_l\rangle. \quad (5.13)$$

Portanto o operador *aniquilação* destrói um elétron no orbital χ_i . É importante ressaltar que a aplicação de a_i só é possível se existir, no estado, um elétron no orbital χ_i e este deve situar-se imediatamente à esquerda do determinante de Slater. Caso contrário, devemos trocar as colunas do determinante até que o orbital esteja na posição desejada, como ilustrado por (5.14):

$$a_i|\chi_k\chi_l\chi_i\rangle = -a_i|\chi_i\chi_l\chi_k\rangle = -|\chi_l\chi_k\rangle = |\chi_k\chi_l\rangle. \quad (5.14)$$

Para obter a relação de anti-comutação, basta considerar o adjunto da equação (5.12) de forma que

$$a_j a_i + a_i a_j = 0 = \{a_j, a_i\}.$$

Assim,

$$a_j a_i = -a_i a_j$$

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

$$a_i a_i = -a_i a_i = 0.$$

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

$$a_i|\chi_k\dots\chi_l\rangle = 0 \quad \text{se } i \notin \{k, \dots, l\}. \quad (5.15)$$

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

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

Note que se o χ_i já estiver ocupado, temos

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

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

$$a_i a_i^\dagger + a_i^\dagger a_i = 1 = \{a_i, a_i^\dagger\}. \quad (5.16)$$

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

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

Então

$$a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = 0 = \{a_i, a_j^\dagger\} \quad i \neq j.$$

Esta equação juntamente com a equação (5.16) nos dá a relação de anti-comutação

$$a_i a_j^\dagger + a_i^\dagger a_j = \delta_{ij} = \{a_i, a_j^\dagger\}. \quad (5.17)$$

Com isso temos que todas as propriedades expressas dos determinantes de Slater estão contidas nas relações dos operadores aniquilação e criação. Utilizaremos o

estado de vácuo $|\rangle$, que representa um sistema sem elétrons, para introduzir o determinante de Slater no formalismo da segunda quantização. Sendo o estado de vácuo normalizado, temos que $\langle | \rangle = 1$, e possui as propriedades:

$$a_i |\rangle = 0 = \langle | a_i^\dagger,$$

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

$$|\chi_i\rangle = a_i^\dagger |\rangle.$$

De maneira geral

$$a_i^\dagger a_k^\dagger \dots a_l^\dagger |\rangle = |\chi_i \chi_k \dots \chi_l\rangle.$$

Assim, todas as propriedades dos determinantes de Slater estão contidas nas relações de anti-comutação entre dois operadores de criação ($a_i^\dagger a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i^\dagger = 0$), entre dois operadores de aniquilação ($a_j a_i + a_i a_j = 0$) e entre um operador de criação e um de aniquilação ($a_i a_j^\dagger + a_j^\dagger a_i = \delta_{ij}$). Observe também que nenhum conhecimento das propriedades de determinantes é necessária para manipulação desse formalismo. Assim, o hamiltoniano — em segunda quantização — de muitos elétrons é escrito na forma:

$$\hat{H} = \sum_{i,j} \langle i|T|j\rangle a_i^\dagger a_j + \frac{1}{2} \sum_{i,j,k,l} \langle ij|V|kl\rangle a_i^\dagger a_j^\dagger a_l a_k$$

Uma das vantagens da segunda quantização é que o tratamento de qualquer problema de muitos elétrons é feito da mesma maneira. Isso torna essa formulação adequada para sistemas infinitos.

Capítulo 6

Artigo Publicado

Artigo publicado durante a elaboração da tese.



Influence of the photoexcitation process on the dynamics of triplet excitons in organic polymers



Guilherme Moraes de Carvalho, Wiliam Ferreira da Cunha*, Pedro Henrique de Oliveira Neto, Geraldo Magela e Silva

Institute of Physics, University of Brasilia, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 March 2013
Received in revised form 13 June 2013
Accepted 13 June 2013
Available online 27 June 2013

Keywords:

Conjugated polymers
Photoexcitation
Excitons
Thermal effects

ABSTRACT

In this work we adopt a model Hamiltonian approach to investigate exciton generation and its subsequent dynamics in conjugated polymers. By using a modified version of the Su–Schrieffer–Heeger model Hamiltonian to include temperature effects, interaction between polymer chains, and different photoexcitation processes, we study the dynamics of triplet excitons in the system. The temperature is incorporated in the method by means of a classical Langevin equation, and Ehrenfest molecular dynamics is used to describe the time evolution of the system. We were able to distinguish the response of the oscillating electric dipole for different excitations at nonzero temperatures based on the amplitude and frequency.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Polymer-based solar cells have been recently studied as a potential replacement for conventional ones. Besides low-cost, organic solar cells have other advantages such as low toxicity, favorable mechanical properties, adjustable electronic properties and ease of fabrication. Despite the continued interest in the electronic properties of these novel materials, an understanding of the underlying processes involved in the charge transport remains far from satisfactory [1].

The whole mechanism of charge transport in inorganic photovoltaic materials is well understood, but an equivalent understanding of the behavior of organic excitons is still absent. This fact is partially due to the differences in the nature between inorganic and organic charge carriers and of the respective excitons, which in turn are responsible for several of the properties that make organic photovoltaics attractive.

It is well known that the efficiency of transport in conventional semiconductors is limited by thermal lattice deformations called phonons because it tends to occur in delocalized states. In organic semiconductors, however, a similar kind of delocalized transport mechanism would decrease the mean free path of such carriers to a length smaller than the mean interatomic distance. This conclusion leads one to consider the electronic transport through hopping between localized states in organic materials [2]. Particularly,

it is known that in organic semiconductors, collective nonlinear excitations resulting from the coupling between electrons and phonons are responsible for the charge conduction. Subsequently, organic excitons arise from the interaction between oppositely charged quasi-particle (e.g. polarons) in the same fashion as inorganic excitons arise from interactions between electrons and holes. Thus, interestingly enough, in these systems the charge transport is actually phonon enabled, rather than being phonon limited. Since this transport mechanism has frequently been confirmed by experimental research [3], one concludes that thermal effects must play a dramatically different role in organic conduction when compared to its role in conventional electronics.

Features such as current–voltage expressions derived for inorganic systems have proven to be applicable for organic systems only under certain circumstances. Thermal effects and the varying nature of the organic exciton leads the systems to regimes in which a clear understanding of the transport mechanism is missing. In spite of the fact that temperature effects have been the target of many theoretical and experimental studies, few theoretical works have dealt with the contribution of the kind of excitation performed to create the exciton.

Another important difference between the two types of photovoltaics lies in the major challenge that each technology must face in order to create free charge carriers from excitons. While the efficiency of both organic and inorganic photovoltaics is determined by the absorption rate of incident photons, the main issue for organic photovoltaics lies in the dissociation of the exciton that is typically an order of magnitude more bounded than in the inorganic case [4]. Once the electron hole pair is formed, the structure

* Corresponding author. Address: Campus Universitario Darcy Ribeiro, ICC Central BT 316/67, Asa Norte, Brasilia 70919-970, DF, Brazil. Tel.: +55 61 31077718.
E-mail address: wiliam@unb.br (W.F. da Cunha).

is much too stable to yield free carriers by mere thermal excitation, and we must either consider other kinds of excitations or create less stable excitons. Thus, in the case of organic photovoltaics, the type of exciton in terms of the photoexcitation level also plays an important role in the transport mechanism.

An interesting issue is discussed in a recent experimental paper by Kobayashi and coworkers [5]. In their work it was possible to relate the fast exciton's geometrical relaxation time to the transition from a free exciton to form a bound polaron pair in organic based compounds. It is then highly desirable to determine possible phenomenological reasons behind this ultrafast relaxation of excitons, as well as to predict how the excitation level affects the relaxation time.

In this sense, we dedicate this work to the description of the photoexcitation influence over the behavior of the excitons in conjugated polymers. By considering a version of the SSH hamiltonian [6] modified to include temperature effects and interchain interactions we consider a pair of conjugated polymer chains in which we perform several kinds of photoexcitations to create excitons of different natures at nonzero thermal regimes [7]. As temperature induces relaxations through oscillating dipoles we relate the amplitude and frequency of these oscillations to the kind of excitation considered. We thus determine the processes of exciton relaxation in terms of these oscillations through the use of the presently developed model.

This work is organized as follows: in Section 2 we describe our model; Section 3 is devoted to the presentation of our main results that we summarize in Section 4.

2. Methodology

We considered a Hamiltonian of the type $H = H_1 + H_2 + H_{int}$, where H_1 and H_2 stand for a typical SSH hamiltonian [6] such as:

$$H_j = -\sum_{n,s} t_{j,n,n+1} \left(C_{j,n+1,s}^\dagger C_{j,n,s} + H \cdot c \right) + \sum_n \frac{K}{2} y_n^2 + \sum_n \frac{p_n^2}{2M}, \quad (1)$$

where $j = 1$ or 2 and refers to the index of each chain. Here n indicates the sites of the chain. The operator $C_{n+1,s}^\dagger$ ($C_{n,s}$) creates (annihilates) a π -electron state with spin s at the n th site; K is the harmonic constant that describes a σ bond and M is the mass of a CH group. The parameter y_n is defined as $y_n \equiv u_{n+1} - u_n$ where u_n is the lattice displacement of an atom at the n th site. p_n is the conjugated momentum to u_n and the quantity $t_{j,n,n+1}$ is the hopping integral, given by

$$t_{j,n,n+1} = [1 + (-1)^n \delta_0] (t_0 - \alpha y_n), \quad (2)$$

where t_0 is the hopping integral of a π -electron between nearest neighbor sites in the undimerized chain. α is the electron-phonon coupling, and δ_0 is the Brazovskii–Kirova symmetry-breaking term, which is used to take the *cis* symmetry of the polymer into account. The parameters used here are $t_0 = 2.5$ eV, $M = 1349.14$ eV \times fs²/Å², $K = 21$ eV Å⁻², $\delta_0 = 0.05$, $\alpha = 4.1$ eV Å⁻¹ and a bare optical phonon energy $\hbar\omega_Q = \sqrt{4K/M} = 0.16$ eV. These values have been used in previous simulations and are expected to be valid in general for conjugated polymers [7–11].

In order to introduce electronic coupling between chains 1 and 2 we make use of an interaction Hamiltonian of the type:

$$H_{int} = -\sum_{s,n} t_\perp \left(C_{1,n,s}^\dagger C_{2,n,s} + C_{2,n,s}^\dagger C_{1,n,s} \right), \quad (3)$$

where t_\perp is the transfer integral between sites labeled by same index n in different chains; here $t_\perp = 0.075$ eV [12,13]. $C_{1,n,s}^\dagger$ ($C_{1,n,s}$) creates (annihilates) a π electron with spin "s" at the n th site of chain 1 while $C_{2,n,s}^\dagger$ ($C_{1,n,s}$) annihilates (creates) a π -electron state at the corresponding site in chain 2.

According to our model we must simultaneously solve the time dependent Schrödinger equation for the electronic part and the Euler equation for the lattice. In order to solve these equations numerically, one must first obtain a stationary state that is self-consistent with all degrees of freedom of the system (the lattice plus electrons). Then, the time evolution of the system configuration will be described by the Equations of Motion.

The electronic wave function is the solution of the time-dependent Schrödinger equation:

$$i\hbar \dot{\psi}_{j,k,s}(n,t) = -t_{j,n,n+1} \psi_{j,k,s}(n+1,t) - t_{j,n-1,n}^* \psi_{j,k,s}(n-1,t) - t_\perp \psi_{j,k,s}(n,t), \quad (4)$$

where $\hat{j} = 2, 1$ for $j = 1, 2$, respectively.

In order to solve this equation, the following expansion was introduced

$$\psi_k(t) = \sum_l C_{lk} \phi_l(t), \quad (5)$$

with $C_{lk} = \langle \phi_l | \psi_k \rangle$, where $\{\phi_l\}$ is the set of eigenfunction of the electronic Hamiltonian at a given time t . The solution of the time-dependent Schrödinger equation [14] is then written as

$$\psi_{k,s}(n, t_{j+1}) = \sum_l \left[\sum_m \phi_{l,s}^*(m, t_j) \psi_{k,s}(m, t_j) \right] \times \exp \left(-i \frac{\varepsilon_l \Delta t}{\hbar} \right) \phi_{l,s}(n, t_j), \quad (6)$$

where $\{\varepsilon_j\}$ represents the eigenvalues of the electronic part of the Hamiltonian at a given time t_i , and the term in square brackets is the expansion coefficient.

The equation of motion that describes the site displacement and provides the temporal evolution of the lattice is obtained in a classical approach [15,6] by solving the Euler equation and obtaining a typical force expression. This equation is written as

$$F_n(t) = M \ddot{u}_n = -K[2u_n(t) - u_{n+1}(t) - u_{n-1}(t)] + \alpha[B_{n,n+1} - B_{n-1,n} + B_{n+1,n} - B_{n,n-1}], \quad (7)$$

where

$$B_{n,n'} = \sum_{k,s} \psi_{k,s}^*(n,t) \psi_{k,s}(n',t) \quad (8)$$

is the term that couples the electronic and lattice solutions, and the index j for chains was omitted. The primed summation represents a sum over the occupied states only. In our study we have simulated the electron removal from one chain and subsequent absorption of this electron by the other chain by changing the occupation of the electronic states. Once the system is made of two weakly interacting parallel chains, we remove an electron from an occupied molecular orbital and consider an unoccupied virtual molecular orbital in the sum.

In the spirit of the SSH model, the classical treatment of the lattice, we introduce temperature in our system by adopting the phenomenological approach of considering random vibrations for the CH groups. Several literature references show that this methodology that has been proved successful [7,9,11,16]. This was accomplished through the use of a canonical Langevin equation [17–19] in which $\zeta(t)$ is a white stochastic signal (the fluctuation term) with the following properties: $\langle \zeta(t) \rangle \equiv 0$ and $\langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle = W \delta(t - t')$. γ is a stokes-like dissipation term. Including both terms in our force equation, Eq. (7), we obtain an effective force \bar{F}_n :

$$M \ddot{u}_n = -\gamma \dot{u}_n + \zeta_n(t) + F_n(t) \equiv \bar{F}_n \cdot (t). \quad (9)$$

The relationship between $\zeta(t)$, γ , and the temperature T of the system is given by the fluctuation dissipation theorem. The damping constant γ can be determined by low temperature lattice thermal

conductivity measurements. The γ value used here has the same order of magnitude as expected from experimental data of Raman spectral line width in polydiacetylene ($\gamma = 0.01\omega_0$) [20].

3. Results

The results regard the simulation of two fully coupled polyacetylene chains, each with 100 sites, in which different kinds of photoexcitations are performed at different temperature regimes. In order to decrease edge effects we applied periodic boundary conditions to our systems. Typically, an electron is withdrawn from chain 1 and absorbed by chain 2, after which we investigate the dynamic of the resulting structure (i.e., the exciton). This analysis was performed by considering the mean order parameter $\bar{y}(t)$ and the mean charge density $\bar{\rho}(t)$, derived from the charge density $\rho(t) = \sum_{k,s} \psi_{k,s}^*(n,t) \psi_{k,s}(n,t)$, the prime meaning the sum over occupied states. The expressions for these quantities are:

$$\begin{aligned} \bar{\rho}_n(t) &= 1 - [\rho_{n-1}(t) + 2\rho_n(t) + \rho_{n+1}(t)]/4 \\ \bar{y}_n(t) &= (-1)^n [y_{n-1}(t) - 2y_n(t) + y_{n+1}(t)]/4. \end{aligned} \quad (10)$$

The goal was to provide a better visualization of the results and consequently to perform a more accurate analysis of the charge transport simulations.

We begin by considering the temperature influence over the system behavior. We performed five different simulations for each temperature. Given that we use a random fluctuation term, each simulation, at the same temperature, yields slight differences on small details. Nevertheless, at the same temperature, the figures are basically the same and the interpretation is unchanged. Fig. 1 presents the time evolution of the energy levels corresponding to a HOMO–LUMO photoexcitation performed at 0 K (a), and 50 K

(b). In both cases the photoexcitation was implemented at 6 fs, as can be seen from the early disturbance of the levels. However, the narrowing of the energy levels occurs at very different times in each temperature regime. The response time below 100 fs for nonzero temperatures proves that our simulations agrees well with previous experimental data [9].

Fundamental to the present work is the property of temperature to influence the relaxation process of the excitons. In a recent paper we reported the absence of oscillations in the excitons relaxation process when a 0 K regime was considered [7]. It was also noted that for the thermal regime from 50 to 300 K there was no appreciable difference in the system's behavior. Once we seek to gain qualitative understanding of realistic relaxation processes, we carry out the present study by always considering the system subjected to a 50 K regime.

Figs. 2 and 3 present the main results of the present work. The idea is to compare the relaxation process of an exciton created by a HOMO \rightarrow LUMO+1 photoexcitation to that of a deeper HOMO–1 \rightarrow LUMO+1. Fig. 2a presents the order parameter time evolution of the HOMO \rightarrow LUMO+1 photoexcitation, whereas Fig. 3a refers to the HOMO–1 \rightarrow LUMO+1. Each of the plots shows only the positively-charged chain from which the electron is withdrawn. By the charge conservation principle, for each chain there is a symmetric, negatively-charged chain which is not shown. Both figures clearly show a couple of interacting structures which represent the lattice distortion. One can readily see that the higher photoexcitation (Fig. 3) is related to the higher amplitude of lattice distortion, a fact that has complete support from energy conservation considerations. Since energy is proportional to the square of the amplitude, we indeed expect an energetic transition to create a pattern of relaxation process with high amplitude.

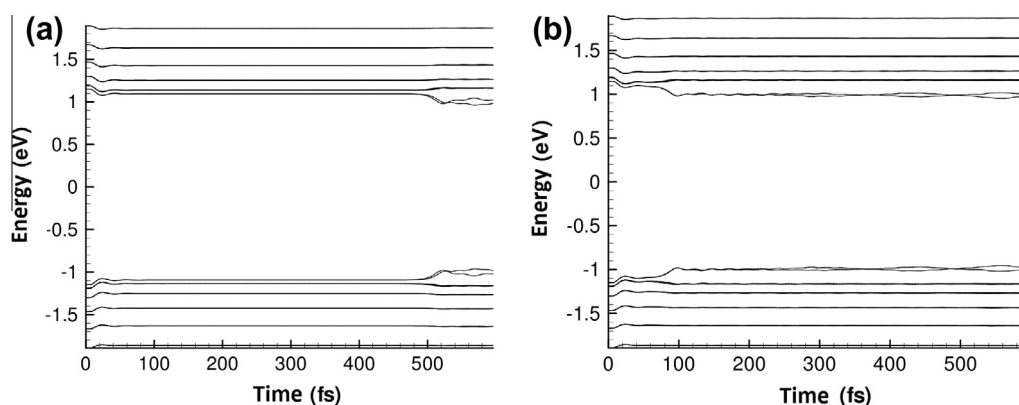


Fig. 1. Time evolution of the energy levels at (a) 0 K and (b) 50 K.

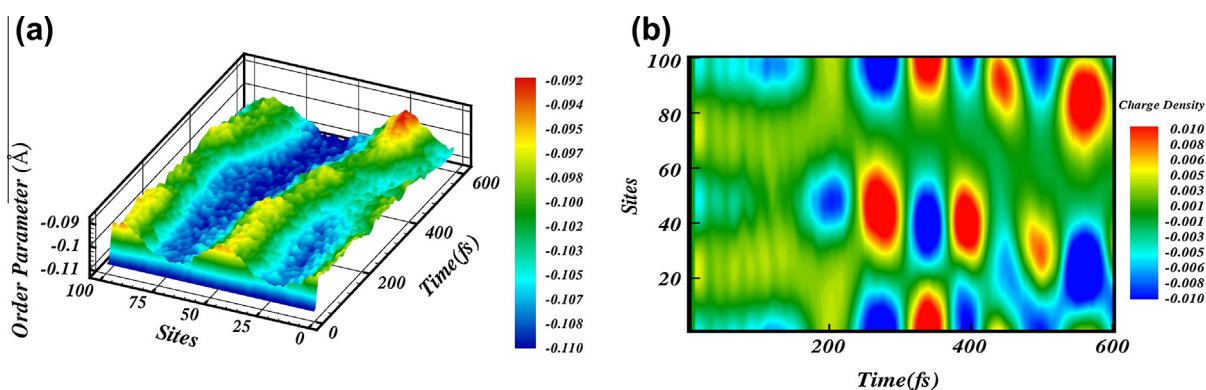


Fig. 2. Order parameter (a), and charge density profile (b) for HOMO \rightarrow LUMO+1 photoexcitation.

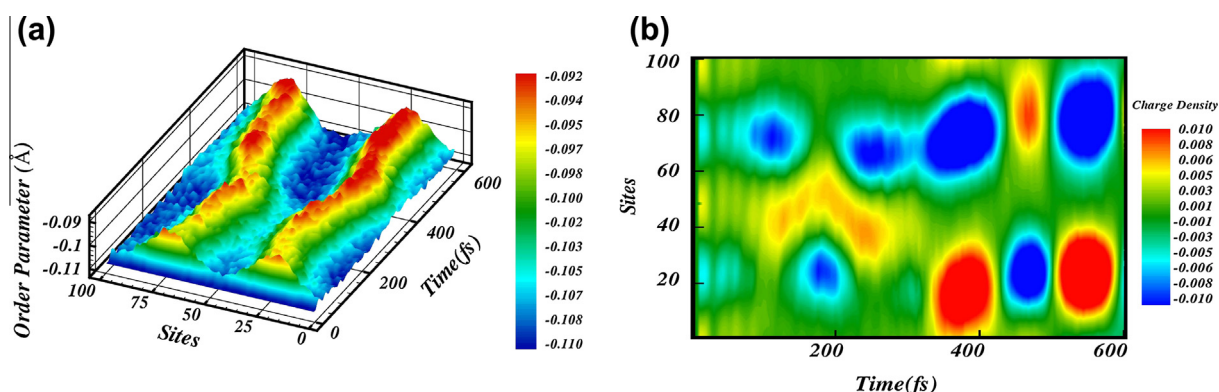


Fig. 3. Order parameter (a), and charge density profile (b) for HOMO–1 \rightarrow LUMO+1 photoexcitation.

We now turn our attention to a different property of the same relaxation process, i.e. the charge density profiles. Fig. 2b and Fig. 3b contain charge density profiles of the same excitations previously considered. As already discussed we have found that at nonzero temperature regimes, the exciton photocreation causes a characteristic dipole oscillation. Note that the oscillation happens in such a way as to preserve zero net charge throughout the chain: the blue patterns, which represents negative charges, alternate at the same pace with the positive red pattern. This feature is a general property of these excitons. The most interesting result found when comparing these figures is the difference in the oscillation frequency. One can see that Fig. 2b shows a higher frequency than that of Fig. 3b, which corresponds to the higher excitation process. These results suggest that the more energetic the exciton creation process, the lower the exciton oscillation frequency. This fact has to do with the normal modes that each kind of transition has to excite in order to take place. Thus, we have shown that, unlike temperature, the level of photoexcitation dramatically changes the behavior of the system.

It is important to note that the two main results of this paper are in complete accordance: higher excitations induce oscillating dipoles with higher amplitudes and lower frequencies whereas lower excitations induce oscillating dipoles with lower amplitudes and higher frequencies. This agrees with the energy conservation principle. Thus our results indicate a possible method of qualitatively recognizing photoexcitations by means of the relaxation process.

4. Conclusions

Through the use of a modified SSH model to include thermal effects, coupled chains and several kind of excitations we studied the general influence of a given transition over the relaxation process of excitons in conjugated polymer chains. We considered a pair of fully interacting conjugated polymer chains in which a photoexcitation was performed to extract one electron from one chain and insert it into the other. As the inclusion of temperature effects gives rise to an exciton relaxation process composed of an oscillating dipole, we investigated properties of this oscillation and related it to the type of excitation performed.

We thus observed an oscillating dipole of a given charge in one chain and another with the opposite charge in the other. Electrostatic repulsion from two centers of charge in the same chain was also noted. Our results suggest that deeper transitions are related to dipole oscillations of higher amplitude and of lower frequencies when compared to shallower excitations. This fact is explained in terms of energy conservation arguments.

The present work reported a novel property of the exciton behavior related to their relaxation process. Thus it is of fundamental

importance on the path to elucidate the charge transport mechanism that occurs in organic photovoltaics.

Acknowledgments

The authors thank Dr. Scott T. King for his kind help on reviewing and improving the linguistic aspect the manuscript.

References

- [1] V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva, Y. Olivier, R. Silbey, J.L. Bredas, Charge transport in organic semiconductors, *Chem. Rev.* 107 (2007) 926–952.
- [2] G. Horowitz, Organic field-effect transistors, *Adv. Mater.* 10 (1998) 365–377.
- [3] G. Inzelt, M. Pineri, J.W. Schultze, M.A. Vorotyntsev, Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects, *Electrochim. Acta* 45 (2000) 2403–2421.
- [4] B.A. Gregg, M.C. Hanna, Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: theory, experiment and simulation, *J. Appl. Phys.* 93 (2003).
- [5] Y.H. Lee, A. Yabushita, C. Shu Hsu, S.H. Yang, I. Iwakura, C.W. Luo, K.H. Wu, T. Kobayashi, Ultrafast relaxation dynamics of photoexcitations in poly(3-hexylthiophene) for the determination of the defect concentration, *Chem. Phys. Lett.* 498 (2010) 71–76.
- [6] A.J. Hegger, Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, *Rev. Mod. Phys.* 73 (2001) 681–700.
- [7] L.A. Ribeiro, P.H. de Oliveira Neto, W.F. da Cunha, L.F. Roncaratti, R. Gargano, D.A. da Silva Filho, G.M. e Silva, Exciton dissociation and charge carrier recombination processes in organic semiconductors, *J. Chem. Phys.* 135 (2011). 224901-1–224901-5.
- [8] L.A. Ribeiro, P.H. de Oliveira Neto, W.F. da Cunha, G.M. e Silva, Dynamics of photogenerated polaron-excitons in organic semiconductors, *Phys. Proc.* 28 (2012) 112–116.
- [9] P.Hm. de Oliveira Neto, W.F. da Cunha, L.F. Roncaratti, R. Gargano, G.M. e Silva, Thermal effects on photogeneration of free carriers in organic conductors, *Chem. Phys. Lett.* 493 (2010) 283–287.
- [10] P.H. de Oliveira Neto, W.F. da Cunha, R. Gargano, G.M. e Silva, Molecular dynamics investigation of charge carrier influence over mobility in conjugated polymers, *J. Phys. Chem. A* 113 (2010) 14975–14978.
- [11] P.H. de Oliveira Neto, W.F. da Cunha, G.M. e Silva, Charge carrier untrapping by temperature effects in conjugated polymers, *Eur. Phys. Lett.* 88 (2009). 67006-p1–67006-p5.
- [12] G.M. e Silva, A. Terai, Dynamics of solitons in polyacetylene with interchain coupling, *Phys. Rev. B* (1993) 12568–12577.
- [13] D. Baeriswyl, K. Maki, Interchain order, soliton confinement, and electron-hole photogeneration in trans-polyacetylene, *Phys. Rev. B* (1988) 8135–8141.
- [14] G.M. e Silva, Electric-field effects on the competition between polarons and bipolarons in conjugated polymers, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 10777–10781.
- [15] A.J. Hegger, Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials, *Angew. Chem. Int.* 40 (2001) 2591–2611.
- [16] L.F. Roncaratti, R. Gargano, G.M. e Silva, Theoretical temperature dependence of the charge-carrier mobility in semiconducting polymers, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 14591–14594.
- [17] D. Roy, Crossover from ballistic to diffusive thermal transport in quantum Langevin dynamics study of a harmonic chain connected to self-consistent reservoirs, *Phys. Rev. E* 77 (2008) 062102–062104.
- [18] G.W. Ford, M. Kac, On the quantum Langevin equation, *J. Stat. Phys.* 46 (1987) 803–810.
- [19] D. Banerjee, B.C. Bag, S.K. Banika, D.S. Rayb, Solution of quantum Langevin equation: approximations, theoretical and numerical aspects, *J. Chem. Phys.* 120 (2004) 8960–8972.
- [20] G. Cerullo, G. Lanzani, M.Z.S.S. de Silvestri, S.D. Comoretto, I. Moggio, G. Dellepiane, Sub-10 fs excited state evolution in polycarbazolyldiacetylenepolyethylene blends, *Synth. Met.* 116 (2001) 57–60.

Referências Bibliográficas

- [1] H. Shirakawa E.J. Louis S.C. Gau C.K. Chiang, A.J. Heeger and A.G. MacDiarmid. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, 34:1098–1101, 1977.
- [2] A.J. Heeger. Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers the forth genetarion of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*, 73:681–700, 2001.
- [3] R. H. Friend et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, 397:121, 1999.
- [4] A. Yassar F. Garnier, R. Hajlaoui and P. Srivastava. All-polymer field-effect transistor realized by printing techniques. *Science*, 265:1684, 1994.
- [5] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant. Organic thin film transistors for large area electronics. *Adv. Mater*, 14:99, 2002.
- [6] A. Yakimov P. Peumans and S. R. Forrest. Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells. *J. Appl. Phys.*, 93:3693, 2003.
- [7] Adel S. Sedra. *Microeletrônica*. Prentice Hall, 2007.

-
- [8] Brian A. Gregg and Mark C. Hanna. Comparing organic to inorganic photovoltaic cells: Theory, experiment, and simulation. *Journal of Applied Physics*, 93(6), 2003.
- [9] K. Huang. *Statistical Mechanics*. John Wiley and Sons, Inc., 1987.
- [10] B. Kippelen and J.L. Bredas. Organic photovoltaics.
- [11] Wiliam Ferreira da Cunha. *Efeitos de Temperatura Sobre a Mobilidade de Portadores de Carga em Polímeros Condutores*. UnB, 2009.
- [12] Luiz A. Ribeiro Junior, Pedro H. Oliveira Neto, Wiliam F. da Cunha, and Geraldo M. e Silva. Dynamics of photogenerated polaron-excitons in organic semiconductors. *Physics Procedia*, 28(0):112 – 116, 2012. [jce:titlej15th Brazilian Workshop on Semiconductor Physicsj/ce:titlej](#).
- [13] Luiz A. Ribeiro, Pedro H. Oliveira Neto, Wiliam F. da Cunha, Luiz F. Roncarratti, Ricardo Gargano, Demã©trio A. da Silva Filho, and Geraldo M. e Silva. Exciton dissociation and charge carrier recombination processes in organic semiconductors. *The Journal of Chemical Physics*, 135(22):-, 2011.
- [14] Luiz Antonio Ribeiro, Wiliam F. da Cunha, Pedro H. Oliveira Neto, R. Gargano, and Geraldo M. e Silva. Impurity effects and temperature influence on the exciton dissociation dynamics in conjugated polymers. *Chemical Physics Letters*, 580(0):108 – 114, 2013.
- [15] J.R. Schrieffer A.J. Heeger, S. Kivelson and W.P. Su. Solitons in conducting polymers. *Reviews of Modern Physics*, 60(3):781, 1988.
- [16] Pedro Henrique de Oliveira Neto. *Dinâmica de Fotogeração de Portadores de Carga em Polímeros Conjugados*. UnB, 2009.

- [17] S.A. Brazovski and N.N. Kirova. Excitons, polarons and bipolarons in conducting polymers. *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 33(1):6–10, 1981.
- [18] M. P. Lima and G. M. e Silva. Dynamical evolution of polaron to bipolaron in conjugated polymers. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 74(22):224304, 2006.
- [19] T. Tome and M. J. de Oliveira. *Dinamica Estocastica e Irreversibilidade*. Edusp, 2001.
- [20] J.R. Schrieffer W. P. Su and A.J. Heeger. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, 22, 1980.
- [21] L.F. Roncaratti R. Gargano P.H.de Oliveira Neto, W.F. da Cunha and G.M. e Silva. Thermal effects on photogeneration of free carriers in organic conductors. *Chemical Physics Letters*, 493:283, 2010.