



Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Dinâmica de Pólarons em Cristais Moleculares Orgânicos

Brasília

2018

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Dinâmica de Pólarons em Cristais Moleculares Orgânicos

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília.

Universidade de Brasília

Faculdade UnB Planaltina

Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Brasília

Fev/2018

PP436d Pereira Júnior, Marcelo Lopes
 Dinâmica de Pólarons em Cristais Moleculares Orgânicos / Marcelo Lopes
Pereira Júnior. – Brasília, Fev/2018.
129 p.: il. (algumas color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Dissertação (mestrado) – Universidade de Brasília
Faculdade UnB Planaltina
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais , Fev/2018.

1. Semicondutores Orgânicos. 2. Estabilidade. 3. Dinâmica. 4. Pólarons. 5. Holstein-Peierls. I. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Júnior, orient. II. Universidade de Brasília. III. Faculdade UnB Planaltina. IV. Dinâmica de Pólarons em Cristais Moleculares Orgânicos.

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Dinâmica de Pólarons em Cristais Moleculares Orgânicos

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciência de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Faculdade UnB Planaltina da Universidade de Brasília.

Trabalho aprovado. Brasília, 20 de fevereiro de 2018.

Prof. Dr. Luiz Antônio Ribeiro Júnior
Orientador

Prof. Dr. Paulo Eduardo de Brito
(Membro Interno – FUP/UnB)

Prof. Dr. Fábio Ferreira Monteiro
(Membro Externo – IF/UnB)

Brasília
Fev/2018

Dedico este trabalho à Deus, minha família e meus amigos...

Agradecimentos

Primeiramente, como sempre em minha vida, agradeço a Deus por tudo. Sem Ele, tenho certeza que jamais teria alcançado tudo que conquistei até aqui. Só tenho à agradecer imensamente por todas as bênçãos recebidas e pedir que este seja somente o início de uma feliz jornada.

Gostaria de agradecer ao meu orientador, incentivador e amigo, Luiz Ribeiro. Sem toda a sua ajuda e dedicação, tenho certeza que eu não teria conseguido realizar este trabalho. Agradeço não somente por tudo que fez para a realização desta dissertação mas, principalmente, pela preocupação em todos os aspectos da minha formação e pelos sábios conselhos que sempre estive tão disposto a compartilhar, portanto só tenho à agradecer.

A família é sempre a base de qualquer pessoa, é tudo o que temos de mais verdadeiro e importante nessa vida, portanto jamais poderia deixar de agradecer a minha família por todo incentivo, amor e confiança a mim empregados. De modo especial, gostaria de agradecer aos meus pais Marcelo e Sylvania, por tudo que sempre fizeram por mim; ao meu irmão Samuel Lucas, que apesar de sua pouca experiência e idade, sempre me trouxe um pouco da inocência que todos precisamos possuir; também gostaria de agradecer aos meus avós paternos João Lopes e Maria Ivan, e também aos avós maternos Joaquim Pereira e Maria Gomes, e a minha bisavó Enedina, por sempre rezarem por mim e acreditarem nos meus sonhos. Agradeço a toda a minha família, meus tios e primos, meu mais sincero muito obrigado.

Seria simplesmente impossível falar em família sem mencionar a minha companheira de todas as horas, Cássia Betânia, fonte de amor, inspiração, companheirismo, afeto, alegria e outros tantos sentimentos que não posso descrever. Só tenho a te agradecer por todos os momentos que me deu apoio e forças para continuar neste caminho que sabemos não ser fácil. Meu mais terno e sincero, muito obrigado.

Agradeço a todos os meus amigos que sempre se fizeram presentes. Tenho certeza que não conseguirei citar todos aqui, e desde já peço desculpas aos que não foram mencionados, saibam que agradeço a Deus pela amizade de todos vocês. Ao meu grande amigo Leilson Joaquim, quase vinte anos de amizade; Aos meus amigos da graduação: Douglas Silva, Igo Siqueira, Frederico Torres, Natanael Silva e Geovane Oliveira; Meu amigo Divino Gabriel, obrigado por sempre poder contar com você; Aos meus amigos do mestrado: Wagner, Carlos, Marcelo, Fabiana, Renan, David e Eduardo; E aos amigos do Grupo de Estrutura da Matéria: Ramiro, Kleuton, Rafael e Dênis. Agradeço a todos vocês.

Gostaria de fazer um agradecimento especial ao professor Alex Fabiano Cortez Campos, coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais (CIMA). Muito obrigado por toda dedicação e competência empregados ao CIMA e a UnB. Também agradeço por todo apoio que demonstrou ao meu trabalho.

Agradeço aos servidores da Secretaria da Pós-Graduação, Jorivê e Aristides, ambos sempre muito prestativos e alegres na realização do seu trabalho, parabéns e muito obrigado.

Agradeço ainda ao professor Paulo Eduardo de Brito por toda empolgação e felicidade com o qual realiza o seu trabalho, agradeço por ter sido seu aluno e por todos os momentos que esteve disposto a compartilhar seu vasto conhecimento.

Agradeço a Universidade de Brasília pela oportunidade. A CAPES pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho. E, por fim, a equipe mantenedora do L^AT_EX pela qualidade de tipografia que sempre possibilitam realizar.

*“Para os crentes, Deus está no princípio das coisas.
Para os cientistas, no final de toda reflexão.*

Max Planck

Resumo

O grande potencial dos semicondutores orgânicos para o desenvolvimento de novos dispositivos optoeletrônicos com bom compromisso entre custo/desempenho vem atraindo de forma crescente o interesse da comunidade científica. Aplicações, tais como diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs, do inglês *Organic Light-Emitting Diodes*) e células fotovoltaicas orgânicas (OPVs, do inglês *Organic Photovoltaic*), representam uma evolução tecnológica dispondo de baixo impacto ambiental, baixo custo de produção e propriedade mecânicas de grande relevância (como flexibilidade e espessura fina). O transporte de carga em semicondutores orgânicos é um importante processo na funcionalidade destes dispositivos, de forma que a estabilidade e as propriedades dinâmicas de portadores de carga nos materiais estão diretamente ligadas a performance das aplicações optoeletrônicas. Entender como ocorre e quais fatores influenciam na estabilidade e, conseqüentemente, na dinâmica dos portadores de carga é um desafio significativo na ciência destes materiais. Nesse sentido, cristais moleculares orgânicos, em especial oligoacenos, têm se mostrado materiais promissores no avanço da eletrônica orgânica. Semicondutores orgânicos, em seu estado puro, são isolantes e dependem de processos de dopagem para se tornarem semicondutores. A partir destes processos de dopagem, a formação de portadores de carga é induzida, sendo um dos mais comuns: o pólaron, onde a adição ou subtração de um elétron polariza localmente o cristal, deformando a rede onde ele se encontra, de modo que a carga adicional e as deformações da rede ficam acopladas. Neste trabalho, a estabilidade e dinâmica de pólarons em oligoacenos são investigadas numericamente sob influência de campo elétrico externo, anisotropia, desordem e temperatura. Sendo o objetivo principal do trabalho estudar a estabilidade e dinâmica de pólarons em cristais uni e bidimensionais de naftaleno, antraceno, pentaceno, tetraceno e rubreno. Para realização desse estudo foi utilizado um modelo semi-empírico que leva em consideração as interações intra e intermoleculares, chamado Holstein-Peierls. Os resultados obtidos sugerem, dentre outras conclusões, que o pólaron tem sua localização afetada com o aumento dos graus de anisotropia, porém não deixa de ser estável e inclusive a dinâmica ocorre, de acordo com este modelo, apenas em sistemas anisotrópicos, sob a influência de campo elétrico externo. A estabilidade também diminui com o aumento da desordem no sistema, que simula efeitos de impurezas e defeitos nos materiais. A estabilidade do portador durante a dinâmica também é substancialmente afetada com o aumento da temperatura.

Palavras-chaves: Semicondutores Orgânicos, Estabilidade, Dinâmica, Pólarons, Holstein-Peierls.

Abstract

The great potential of organic semiconductors for the development of new optoelectronic devices with good compromise between cost/performance has increasingly attracted the interest of the scientific community. Applications such as organic light-emitting diodes (OLEDs) and organic photovoltaic cells (OPVs) represent a technological evolution with low environmental impact, low cost of production and mechanical properties of great relevance (like flexibility and thin thickness). The charge transport in organic semiconductors is an important process in the functionality of these devices, so that the stability and the dynamic properties of charge carriers in this materials are directly linked to the devices performance. The understanding about how it occurs and what are the factors that influence the stability and consequently the dynamics of the charge carriers is a significant challenge in the study of these materials. In this sense, organic molecular crystals, especially oligoacenes, have shown to be promising materials in the advance of organic electronics. Organic semiconductors, in their pure state, are insulators and rely on doping processes to become semiconductors. From these doping processes, the formation of charge carriers is induced, being one of the most common: the polaron, where the addition or subtraction of an electron locally polarises the crystal, deforming the lattice where it is, so that the charge and the deformations of the lattice are coupled. In this work, the stability and dynamics of polarons in oligoacenes are numerically investigated under influence of external electric field, anisotropy, disorder and temperature. The main objective of this work is to study the stability and dynamics of polarons in one- and two-dimensional crystals of naphthalene, anthracene, pentacene, tetracene, and rubrene. For this study, a semi-empirical approach was used that take into account the intra and intermolecular interactions, named Holstein-Peierls model. The results obtained suggest, among other conclusions, that the polaron has its localization affected depending on the anisotropy degree, but it is still stable. Moreover, it was obtained that the polaron dynamics occurs, according to this model, only in anisotropic systems, under the influence of external electric field. The stability also decreases with increasing disorder in the system, which simulates impurities and defects in materials. The stability of the carrier during the dynamics is also substantially affected with increasing temperature.

Keywords: Organic Semiconductors. Stability. Dynamics. Polarons. Holstein-Peierls.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Moléculas de (a) TTF e de (b) TCNQ.	20
Figura 2 – Polímeros (a) <i>cis</i> -poliacetileno e (b) <i>trans</i> -poliacetileno.	20
Figura 3 – Displays de smartphones reais fabricados com OLEDs.	22
Figura 4 – Representação esquemática da estrutura básica de funcionamento de um OLED.	23
Figura 5 – Célula fotovoltaica orgânica (OPV) real.	24
Figura 6 – Representação esquemática da estrutura básica de funcionamento de um OPV.	24
Figura 7 – Representação de alguns oligoacenos: (a) Naftaleno, (b) Antraceno, (c) Tetraceno, (d) Pentaceno e (e) Rubreno.	25
Figura 8 – Representação esquemática do politiofeno.	26
Figura 9 – Representação de uma rede cristalina (a) no estado fundamental neutro e (b) com adição de um elétron no material, causando a deformação da rede associada a carga adicional, que corresponde a formação de uma quase-partícula, chamada pólaron.	28
Figura 10 – Representação esquemática de um cristal molecular de pentaceno.	29
Figura 11 – Mobilidade em função da temperatura para os casos limites de acoplamento elétron-fônon fraco e forte, de acordo com o modelo de Pólaron Holstein.	39
Figura 12 – Esquema de modelos de transporte.	42
Figura 13 – Representação esquemática do modelo unidimensional de Holstein-Peierls.	47
Figura 14 – Representação dos deslocamentos intra (u_j) e intermoleculares (v_j) em uma cadeia molecular com presença de carga adicional.	47
Figura 15 – Representação esquemática do modelo bidimensional de Holstein-Peierls.	48
Figura 16 – Densidade de carga molecular no estado fundamental de um modelo de pólaron bidimensional 20×20 no modelo de Holstein-Peierls utilizando o Algoritmo RPROP. n_x e n_y são o número de sítios do sistema, na direção x e y , respectivamente.	51
Figura 17 – Visualização superior da distribuição da densidade de carga molecular no estado fundamental carregado. A solução é um pólaron bidimensional.	52
Figura 18 – Deslocamentos intramoleculares, u 's, em um sistema carregado. n_x e n_y são o número de sítios nas direções x e y , respectivamente.	52

Figura 19 – Comprimentos de ligação intermolecular na presença de carga para as direções (a) x , $v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x$, e (b) y , $v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y$, respectivamente. n_x e n_y são o número de sítios nas direções x e y , respectivamente.	52
Figura 20 – Visão superior das deformações de rede no estado fundamental carregado de um modelo de pólaron bidimensional. Na parte superior tem-se as distorções intramoleculares, $u_{i,j}$. Na parte inferior são mostrados os comprimentos de ligação intermoleculares na direção x , $v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x$. Os comprimentos de ligação intermoleculares na direção y , $v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y$ são análogos aos comprimentos de ligação na direção x , como visto na Figura 19(b).	53
Figura 21 – Dinâmica de Pólarons em um sistema bidimensional com 400 moléculas (20×20). (a) Dinâmica da densidade de carga molecular, (b) deslocamentos intramoleculares $u_{i,j}$, (c) comprimentos de ligação intermolecular na direção x , $v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x$ e (d) comprimento de ligação intermolecular na direção y , $v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y$	56
Figura 22 – Dinâmica da densidade de carga molecular em uma cadeia unidimensional com 80 moléculas. Simulação realizada na presença de temperatura, com $\lambda_1 = \lambda_2 = 5.0 \times 10^5$ (eV as)/Å e $T = 200$ K.	58
Figura 23 – Dinâmica de Pólarons em uma cadeia unidimensional com 80 moléculas. (a) Distorções intramoleculares, u_j , e (b) comprimentos de ligação intermoleculares, $v_{j+1} - v_j$. Simulação realizada na presença de temperatura, com $\lambda_1 = \lambda_2 = 5.0 \times 10^4$ (eV as)/Å e $T = 200$ K.	58
Figura 24 – E_p em função dos parâmetros (a) de Peierls para uma rede bidimensional de pentaceno e (b) em função do parâmetro de Peierls, K_2 , com $\alpha_2 = 0.6$ eV/Å, em redes bidimensionais de naftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno e rubreno. Todas com 400 sítios (20×20). Os parâmetros utilizados estão de acordo com as Tabelas 1 e 2.	62
Figura 25 – Configuração de carga e rede para o caso do pentaceno em um sistema bidimensional 20×20 . (a) Densidade de carga molecular, (b) deslocamento intramolecular, comprimentos de ligação intermolecular (c) na direção x e (d) na direção y	64
Figura 26 – E_p em funções dos acoplamentos elétron-fônon intra e intermolecular, α_1 e α_2 , para um cristal de pentaceno bidimensional (20×20). Os parâmetros utilizados para as simulações estão expostos na Tabela 5.	67
Figura 27 – (a) IPR e (b) regiões que definem o tipo de configuração de pólaron em função dos acoplamentos elétron-fônons intra e intermoleculares, para um sistema isotrópico, de acordo com a Tabela 5.	68

Figura 28 – Exemplos de configurações de pólaron para a distribuição de carga, onde (a) é uma solução do tipo elétron-livre, com $IPR = 0.0025$, (b) é uma solução de pólaron metaestável com $IPR = 0.2499$, (c) é uma solução de pólaron estendido com $IPR = 0.6934$ e (d) uma solução de pólaron concentrado com $IPR = 0.9904$	69
Figura 29 – Soma das distorções absolutas intramoleculares em um cristal isotrópico de pentaceno.	69
Figura 30 – Soma dos deslocamentos absolutos intermoleculares nas direções (a) x e (b) y , respectivamente, em um cristal isotrópico de pentaceno.	70
Figura 31 – (a) IPR e (b) regiões de tipos de configuração de pólaron em função dos acoplamentos elétron-fônons intra e intermoleculares, para um sistema anisotrópico, com $J_0^x = 50$ meV e $J_0^y = 25$ meV.	72
Figura 32 – (a) IPR e (b) regiões de tipos de configuração de pólaron em função dos acoplamentos elétron-fônons intra e intermoleculares, para um sistema anisotrópico, com $J_0^x = 50$ meV e $J_0^y = 0$ meV.	72
Figura 33 – (a) IPR e (b) E_p em função de valores percentuais de α_2^y em relação a $\alpha_2^x = 0.4$ eV/Å.	73
Figura 34 – Distribuição da densidade de carga molecular para (a) $\alpha_2^y = 0.0$ eV/Å e (b) $\alpha_2^y = 0.4$ eV/Å.	74
Figura 35 – (a) Razão de participação inversa e (b) energia de formação do pólaron em função de valores percentuais de J_0^y em relação a $J_0^x = 0.4$ eV/Å.	75
Figura 36 – Distribuição da densidade de carga molecular para (a) $J_0^y = 0$ meV e (b) $J_0^y = 40$ meV.	75
Figura 37 – Contagem de realizações para diferentes graus de desordens intramoleculares de acordo com as energias de formação de pólaron, E_p , e IPR . (a) e (b) são E_p e IPR para $W = 25$ meV, respectivamente. (c) e (d) são E_p e IPR para $W = 50$ meV, respectivamente. (e) e (f) são E_p e IPR para $W = 75$ meV, respectivamente. (g) e (h) são E_p e IPR para $W = 100$ meV, respectivamente.	77
Figura 38 – Contagem de realizações para diferentes graus de desordens intermoleculares de acordo com as energias de formação de pólaron, E_p ((a), (c), (e), (g) e (i)), e IPR ((b), (d), (f), (h) e (j)). Os intervalos de desordem são $(J_0^x)_{i,j}, (J_0^y)_{i,j} \in [40, 60]$ meV (a) e (b), $(J_0^x)_{i,j}, (J_0^y)_{i,j} \in [30, 70]$ meV (c) e (d), $(J_0^x)_{i,j}, (J_0^y)_{i,j} \in [20, 80]$ meV (e) e (f), $(J_0^x)_{i,j}, (J_0^y)_{i,j} \in [10, 90]$ meV (g) e (h), $(J_0^x)_{i,j}, (J_0^y)_{i,j} \in [0, 100]$ meV (i) e (j).	78
Figura 39 – (a) IPR e (b) E_p em função do número de sítios nas direções x e y	80

Figura 40 – Trajetória do pólaron para diferentes valores de constantes de amortecimento em uma cadeia de pentaceno com $E = 2.0 \text{ mV}/\text{Å}$	81
Figura 41 – Trajetória do pólaron para diferentes cadeias de oligoacenos, com constante de amortecimento $\lambda = 1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$ e campo elétrico $E = 2.0 \text{ mV}/\text{Å}$	82
Figura 42 – Velocidades de saturação do pólaron para diferentes cadeias de oligoacenos sob efeito de campo elétrico externo variando de 1.5 a 6.0 $\text{mV}/\text{Å}$, e com constantes de amortecimento (a) $\lambda = 0.0 \text{ as}^{-1}$ e (b) $\lambda = 1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$	83
Figura 43 – IPR médio para diferentes cadeias de oligoacenos sob efeito de campo elétrico externo variando de 1.5 a 6.0 $\text{mV}/\text{Å}$, e com constantes de amortecimento (a) $\lambda = 0.0 \text{ as}^{-1}$ e (b) $\lambda = 1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$	84
Figura 44 – IPR em função do tempo para diferentes cadeias de oligocenos sujeitas a campo elétrico externo de $E = 2.0 \text{ mV}/\text{Å}$, e constantes de amortecimento (a) $\lambda = 0.0 \text{ as}^{-1}$ e (b) $\lambda = 1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$	85
Figura 45 – Dinâmica da densidade de carga molecular em uma cadeia unidimensional de pentaceno, com 100 sítios, sob influência de campo elétrico externo de intensidade $E = 3.0 \text{ mV}/\text{Å}$	87
Figura 46 – Dinâmica de pólarons em cadeia unidimensional de pentaceno, com 100 sítios, sob influência de campo elétrico externo de intensidade $E = 3.0 \text{ mV}/\text{Å}$. (a) Distorções intramoleculares, u_j , e (b) comprimentos de ligação intermoleculares, $v_{j+1} - v_j$	88
Figura 47 – Processo de transporte de carga molecular, em uma rede bidimensional. (a) Pólaron e deformações de rede nas direções x e y antes do transporte. (b) Pólaron e deformações de rede nas direções x e y após o transporte.	88
Figura 48 – (a) Trajetória do pólaron e (b) razão de participação inversa (IPR), em sistemas bidimensionais (20×20) de pentaceno, para diferentes graus de anisotropia do acoplamento elétron fônon, com $\alpha_2^x = 0.40 \text{ eV}/\text{Å}$ e $J_0^x = J_0^y = 50 \text{ meV}$	89
Figura 49 – (a) Trajetória do pólaron e (b) razão de participação inversa (IPR), em sistemas bidimensionais (20×20) de pentaceno, para diferentes graus de anisotropia da integral de transferência, com $J_0^x = 50 \text{ meV}$ e $\alpha_2^x = \alpha_2^y = 0.40 \text{ eV}/\text{Å}$	90
Figura 50 – (a) Trajetória do pólaron e (b) razão de participação inversa (IPR), em sistemas bidimensionais (20×20) de pentaceno, para diferentes graus de anisotropia da integral de transferência e acoplamento elétron-fônon intermolecular, com $J_0^x = 50 \text{ meV}$ e $\alpha_2^x = 0.40 \text{ eV}/\text{Å}$	91

Figura 51 – Trajetória do pólaron no tempo, em uma cadeia unidimensional de pentaceno com 80 sítios, para diferentes constantes de amortecimento λ , com campo elétrico $E = 0.0 \text{ mV/\AA}$	93
Figura 52 – Trajetória do pólaron no tempo, em uma cadeia unidimensional de pentaceno com 80 sítios, para diferentes temperaturas, com campo elétrico $E = 0.0 \text{ mV/\AA}$ e $\lambda = 5.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$	94
Figura 53 – IPR em função do tempo, em cadeias unidimensionais de pentaceno com 80 sítios, para diferentes temperaturas, com campo elétrico $E = 0.0 \text{ mV/\AA}$ e $\lambda = 5.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$	95

Lista de tabelas

Tabela 1 – Primeiro conjunto de parâmetros utilizados nas simulações. Massas intra e intermoleculares.	61
Tabela 2 – Primeiro conjunto de parâmetros utilizados nas simulações. Integrais de transferências e parâmetros intramoleculares de acoplamento elétron-fônon e constante de força.	61
Tabela 3 – Parâmetros de Peierls obtidos a partir dos cálculos de E_p e IPR.	65
Tabela 4 – Energia de formação do pólaron e razão de participação inversa para sistemas unidimensionais de oligoacenos, com 100 sítios, de acordo com os parâmetros das Tabelas 1, 2 e 3.	65
Tabela 5 – Segundo conjunto de parâmetros utilizados nas simulações para cristais de pentaceno.	66
Tabela 6 – Segundo conjunto de parâmetros utilizados nas simulações de dinâmica para cristais de pentaceno uni e bidimensionais.	87
Tabela 7 – Velocidades de saturação do pólaron em função do grau de anisotropia em relação a integral de transferência, ao acoplamento elétron fônon intermolecular e em relação a ambos os parâmetros	92

Lista de abreviaturas e siglas

EUA	Estados Unidos da América
TTF	Tetratiofulvaleno
TCQN	Tetracioanoquinodemetano
PPV	Poli-p-fenilenovinileno
OLED	Diodo Emisor de Luz Orgânico, do inglês <i>Organic Light-Emitting Diode</i>
OPV	Fotovoltaicos Orgânicos, do inglês <i>Organic Photovoltaics</i>
OCS	Células Solares Orgânicas, do inglês <i>Organic Solar Cells</i>
OFET	Transistores Orgânicos de Efeito de Campo, do inglês <i>Organic Field-Effect Transistors</i>
UV	Radiação ultravioleta
HOMO	Maior Orbital Molecular Ocupado, do inglês <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	Menor Orbital Molecular Desocupado, do inglês <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
TOF	Tempo de Voo, do inglês <i>Time of Flight</i>
PFE	Energia de Formação do Pólaron, do inglês <i>Polaron Formation Energy</i>
IPR	Razão de Participação Inversa, do inglês <i>Inverse Participation Ratio</i>

Sumário

1	INTRODUÇÃO	19
1.1	Semicondutores Orgânicos: Um Contexto Histórico	19
1.2	Aplicações	21
1.2.1	OLEDs	22
1.2.2	OPVs	23
1.3	Materiais de Interesse	24
1.3.1	Cristais Moleculares	25
1.3.2	Polímeros Condutores	26
1.4	Portadores de Carga (Quase-partículas)	26
1.4.1	Pólaron	27
1.5	Transporte de Carga em Cristais Moleculares Orgânicos	28
1.5.1	Mobilidade	29
1.5.2	Estabilidade e Dinâmica de Quase-partículas	30
1.5.3	Estado da Arte	30
1.6	Esboço da Dissertação	33
2	MODELO TEÓRICO	35
2.1	Localização e Delocalização do Portador de Carga	35
2.2	Modelos de Transporte de Carga	36
2.2.1	Transporte Delocalizado em Banda Eletrônica Simples	36
2.2.2	Transporte no Modelo de Pólaron	38
2.2.2.1	Acoplamento elétron-fônon fraco	39
2.2.2.2	Acoplamento elétron-fônon forte	40
2.2.3	Transporte por <i>Hopping</i> de Portadores Localizados em Materiais Desordenados	40
2.3	Transporte na presença de acoplamento elétron-fônon intermolecular	43
2.3.1	Dinâmica do Portador de Carga no de Holstein-Peierls	44
3	METODOLOGIA	46
3.1	Modelos de Sistema	46
3.1.1	Cadeia Molecular Unidimensional	46
3.1.2	Rede Molecular Bidimensional	47
3.2	Otimização da Geometria e Estabilidade do Pólaron	49
3.3	Dinâmica de Pólarons	53
4	RESULTADOS	60
4.1	Estabilidade de Pólarons	60

4.1.1	Parâmetros	60
4.1.2	Simulação da Estabilidade de Pólarons (Artigo I)	60
4.1.3	Estabilidade de Pólarons em Cristais Bidimensionais de Pentaceno	65
4.1.3.1	Efeitos da interação entre α_1 e α_2 na estabilidade do pólaron	66
4.1.3.2	Efeitos de anisotropia na estabilidade de pólarons	71
4.1.3.3	Efeitos de desordem na estabilidade de pólarons em cristais de pentaceno	74
4.1.3.4	Impacto do tamanho do cristal de pentaceno na estabilidade de pólarons	79
4.2	Dinâmica de Pólarons	80
4.2.1	Dinâmica em Cadeias Unidimensionais de Oligoacenos (Artigo II)	80
4.2.2	Dinâmica em Cristais de Pentaceno	86
4.2.2.1	Efeitos de anisotropia na dinâmica de pólarons	87
4.2.2.2	Efeitos de Temperatura na Dinâmica de pólarons	92
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	96
	REFERÊNCIAS	101
	APÊNDICES	112
	APÊNDICE A – ARTIGO I	113
	APÊNDICE B – ARTIGO II	121

1 INTRODUÇÃO

1.1 Semicondutores Orgânicos: Um Contexto Histórico

Até meados dos anos 60, acreditava-se que compostos orgânicos eram materiais isolantes, então surgiu a hipótese de que estes materiais poderiam apresentar características supercondutoras, o que despertou interesse por parte da comunidade científica nessa classe de materiais. Diversas pesquisas para encontrar sistemas orgânicos com propriedades condutoras foram iniciadas enquanto que estudos teóricos buscavam entender os mecanismos de transporte de carga nestes materiais (1, 2). Esse interesse se deu principalmente pela hipótese de materiais orgânicos poderem substituir os metais em aplicações de condução de eletricidade e também pelo fato desses materiais serem compostos basicamente por dois dos elementos mais abundantes da natureza: carbono e hidrogênio, sendo que este fator impacta diretamente no custo final da produção de diversos dispositivos possuindo, também, menor impacto ambiental.

No início da década de 60, Fred Wud da Universidade de Nova Iorque, Estados Unidos (EUA), sintetizou o tetratiofulvaleno (TFF) (3), um composto orgânico doador de elétrons, o primeiro material orgânico com propriedades condutoras, porém eram amostras com qualidade muito ruim. A obtenção de amostras de boa qualidade só foi possível com a utilização dos catalisadores de Ziegler-Natta, que foram desenvolvidos na década de 50 por Karl Ziegler e Giulio Natta, ganhadores do Prêmio Nobel de Química em 1963 (4). Esses catalisadores são compostos de metais de transição que aceleram reações de polimerização agregando as moléculas convenientemente a cadeia polimérica. Em 1964, William Little, da Universidade de Stanford (EUA), afirmou (sem nenhuma comprovação) que alguns compostos orgânicos podiam chegar a ser supercondutores e apresentar uma temperatura crítica relativamente baixa, desde que apresentem uma determinada distribuição espacial dos elétrons π (5).

Em 1973 foi obtido, de forma independente, por vários grupos de pesquisadores uma combinação de tetratiofulvaleno com o tetracianoquinodemetano¹ (TCNQ), que ficou conhecido como TFF-TCNQ (ver Figura 1). As moléculas de TFF e TCNQ dispostas paralela e alternadamente formam um cristal bidimensional, onde o transporte é dado “unidimensionalmente” devido a transferência de elétrons do TFF (molécula doadora) para o TCNQ (molécula aceitadora) ser maior nas colunas do cristal. Os materiais que possuem propriedades de transporte semelhantes ao cristal de TFF-TCNQ ficaram conhecidos como *cristais condutores por transferência de carga* (5).

¹ Composto orgânico aceitador de elétrons.

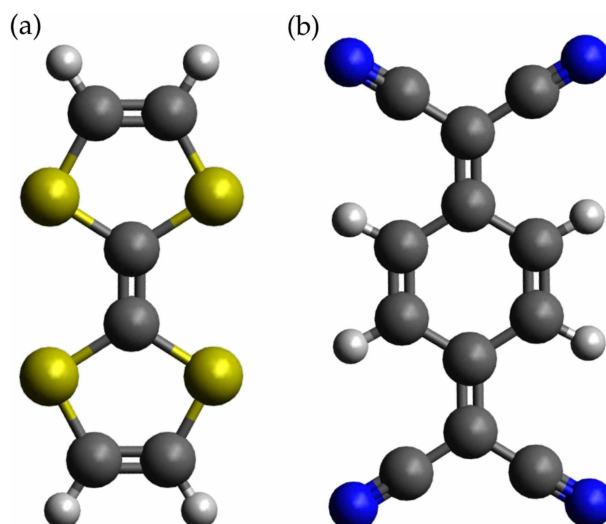


Figura 1 – Moléculas de (a) TTF e de (b) TCNQ.

Cada esfera representa um átomo de modo que os cinzas são os carbonos, os amarelos são enxofres, os azuis representam nitrogênios e os brancos são os hidrogênios.

Em 1971 o grupo do professor Hideki Shirakawa da Universidade de Tsukuba (Japão), a partir de um gás de acetileno (C_2H_2), sintetizou o poliacetileno (C_2H_2)_n (ver Figura 2) (6, 7). Em 1974, em um experimento realizado por um estudante de doutorado que buscava a síntese do poliacetileno, foi adicionado acidentalmente mil vezes mais dopante do que o desejado, o resultado foi um filme metálico brilhante com maleabilidade de um plástico fino. Esse material ficou conhecido como *trans*-poliacetileno, mas apesar da aparência metálica, verificaram que este material não era condutor (6, 7, 8, 9).

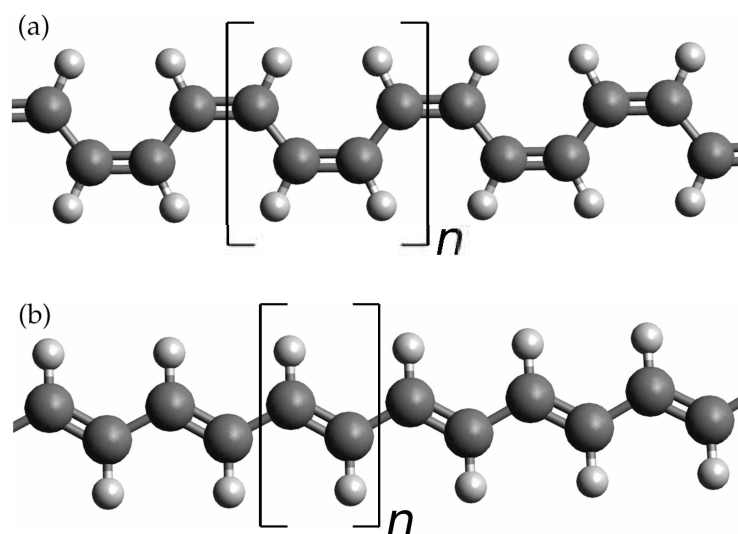


Figura 2 – Polímeros (a) *cis*-poliacetileno e (b) *trans*-poliacetileno.

Cada esfera representa um átomo de modo que os cinzas são os carbonos e os brancos são os hidrogênios.

Já em 1977, Shirakawa iniciou um trabalho de colaboração com os professores

Alan J. Heeger e Alan G. MacDiarmid, ambos da Universidade da Pensilvânia (naquele ano) nos EUA. Essa colaboração tinha como objetivo encontrar filmes de poliacetilenos com maior condutividade (10). Ainda em 1977, obtiveram filmes de *trans*-poliacetileno com condutividade bastante elevada, usando dopagem com bromo (11) e iodo (12), podendo ainda chegar a níveis de condutividade tão altos como o cobre para amostras bem orientadas do filme resultante (13). Os trabalhos dessa colaboração geraram uma nova classe de semicondutores orgânicos chamados polímeros conjugados (14, 15).

A partir da década de 70 o interesse em materiais orgânicos condutores teve um aumento significativo. Com a descoberta das propriedades eletroluminescentes dos filmes de poli-p-fenilenovinileno (PPV) $(C_6H_8)_n$ (16), os polímeros conjugados e compostos orgânicos em geral, se mostraram materiais altamente promissores para aplicações tecnológicas tais como os diodos emissores de luz orgânicos (OLEDs, do inglês *Organic Light-Emitting Diodes*) (17, 18), células fotovoltaicas orgânicas (OPVs, do inglês *Organic Photovoltaic*) ou células solares orgânicas (OSCs, do inglês *Organic Solar Cells*) (19, 20) e transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs, do inglês *Organic Field-Effect Transistors*) (21, 22). Além disso, as propriedades mecânicas, eletrônicas e óticas desses materiais, juntamente com as vantagens de processamento, a versabilidade da síntese, o baixo custo de produção e o baixo impacto ambiental os tornam materiais atraentes principalmente na indústria eletrônica no que se refere a tecnologia utilizada na confecção de displays (23).

Devido aos relevantes avanços dos professores Hideki Shirakawa, Alan Heeger e Alan MacDiarmid no campo de pesquisa sobre polímeros condutores, estes professores foram laureados com o Prêmio Nobel de Química no ano 2000 (24).

1.2 Aplicações

A eletrônica orgânica faz uso de pequenas moléculas e/ou polímeros no lugar de cristais de silício e gálio (inorgânicos), comumente utilizados em aplicações optoeletrônicas há mais de 50 anos (25).

A eletrônica baseada em sistemas orgânicos possui diversas vantagens em relação a eletrônica inorgânica, que são: baixo custo de produção; propriedades mecânicas interessantes, tais como a flexibilidade e o pequeno tamanho dos dispositivos criados (sem perda de eficiência); baixo consumo de energia, de modo que alguns volts e uma corrente de alguns μA são suficientes para exibição de pixels em um display; baixo impacto ambiental e facilidade de reciclagem. Porém, a eletrônica orgânica também apresenta certas desvantagens, como: baixa durabilidade, principalmente em aplicações que não são encapsuladas; e desempenho inferior aos dispositivos inorgânicos (atualmente) (26).

Vale ressaltar aqui que esforços em pesquisas estão sendo realizados no intuito de melhorar o desempenho e durabilidade de dispositivos orgânicos com o objetivo de torná-los acessíveis e amplamente difundidos na sociedade em geral (27, 28, 29).

Até então, os principais avanços da eletrônica orgânica foram feitos no campo da exibição (displays), no caso os OLEDs, de modo que diferentes materiais são utilizados para obter as três cores primárias (vermelho, azul e verde), onde cada pixel é controlado por um OFET, para que seja introduzido efeitos de memória (30). Portanto, para otimizar o desempenho destes dispositivos (OLEDs e OFETs, por exemplo), é necessário um conhecimento profundo de propriedades físicas e químicas destes materiais.

A seguir é apresentado um detalhamento dos princípios de funcionamento de dois dos principais dispositivos optoeletrônicos atualmente estudados pela comunidade científica, os OLEDs e OPVs.

1.2.1 OLEDs

A eletroluminescência (geração de luz por excitação elétrica) é um fenômeno observado em diversos semicondutores (31, 32, 33). Em semicondutores orgânicos este processo foi relatado pela primeira vez na década de 60, em cristais de antraceno (17, 34), porém com baixa eficiência. Em 1987, Tang e Van Slyke produziram o primeiro OLED realmente eficiente e a partir disso foram realizados diversos avanços na eficiência luminosa destes dispositivos (35).

OLEDs são promissores no campo dos displays (ver Figura 3 (36)) devido as propriedades intrínsecas destes dispositivos, tais como grande ângulo de visão, resposta rápida, baixo consumo de energia, baixo impacto ambiental, alto contraste, não emissão de radiação ultravioleta (UV), grande gama de cores, transparência e baixo custo de produção (37).



Figura 3 – Displays de smartphones reais fabricados com OLEDs.

O funcionamento de um OLED é representado esquematicamente na Figura 4. Nessa representação, a presença de corrente elétrica é devida à adição de elétrons e buracos no ânodo e cátodo, respectivamente, assim o buraco é transportado pelo material aceitador e o elétron pelo material doador, ambos orgânicos, de modo que o elétron e o buraco interagem formando um par elétron-buraco (éxciton), que após a recombinação, emite um fóton (partícula de luz) levando a cadeia a ficar livre de quase-partículas. (38).

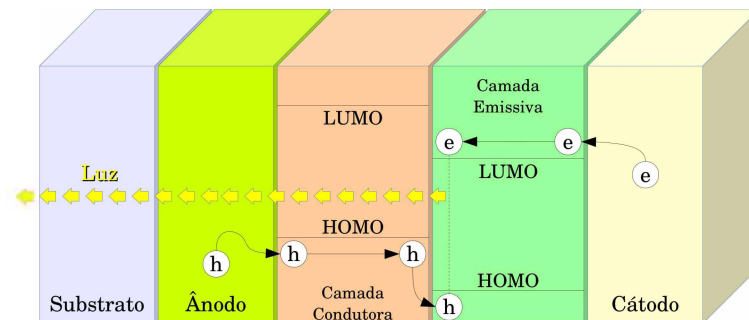


Figura 4 – Representação esquemática da estrutura básica de funcionamento de um OLED.

1.2.2 OPVs

O uso de fontes de energia derivada de combustíveis fósseis causa diversos problemas ambientais e é de natureza limitada, devido a diminuição considerável de suas reservas a cada ano. A partir disso, o uso de energias renováveis é uma medida indispensável para a autossustentabilidade da sociedade atual. A energia solar é uma solução promissora para este problema. Através do uso de células fotovoltaicas (ver Figura 5 (39)), que geram energia elétrica através da “inesgotável” energia solar, é possível gerar energia elétrica de forma limpa e renovável suprimindo toda a demanda global por essa forma de energia. A fabricação dessas células fotovoltaicas obteve bastante avanço nos últimos anos, porém o custo elevado destes dispositivos – fabricados a base de silício – torna o acesso a esta tecnologia pouco popular para uso doméstico (40).

Uma solução economicamente viável é o uso de OPVs, que, assim como os OLEDs, possui um baixo custo de produção, são leves, finos (com espessura até 2000 vezes menor que um dispositivo a base de silício (41)) e causam baixo impacto ambiental (42).

A estrutura de um OPV é muito semelhante a de um OLED e esta esquematicamente representada na Figura 6. Nessa representação, materiais orgânicos são utilizados entre eletrodos, de modo que a luz é absorvida pelo material em forma de fótons, essas partículas de luz podem excitar um elétron que passará do maior orbital



Figura 5 – Célula fotovoltaica orgânica (OPV) real.

molecular ocupado (HOMO, do inglês *Highest Occupied Molecular Orbital*) para o menor orbital molecular desocupado (LUMO, do inglês *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), formando um éxciton que é transportado no material doador até a interface. Após o éxciton ter sido dissociado, o elétron se move para a camada aceitadora e desta para o cátodo, enquanto que o buraco se move para o ânodo, formando corrente elétrica a partir da absorção de luz solar (43).

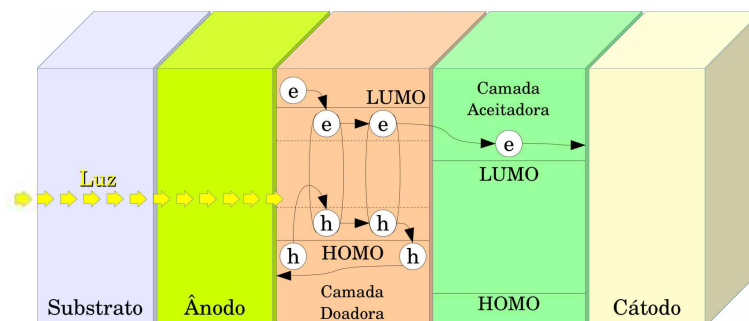


Figura 6 – Representação esquemática da estrutura básica de funcionamento de um OPV.

1.3 Materiais de Interesse

No âmbito da eletrônica orgânica, a classificação de materiais não é uma tarefa simples. Diversos critérios podem ser utilizados, sendo que muitos se sobrepõem (44). Nesta seção serão brevemente apontados os grupos de materiais comumente utilizados no desenvolvimento de aplicações optoeletrônicas baseadas em sistemas orgânicos.

1.3.1 Cristais Moleculares

Cristais Moleculares são sólidos formados por moléculas bem definidas ligadas por interações de Van der Waals (45). Essas interações são tipicamente mais fracas que as ligações covalentes que acontecem entre os átomos que formam as moléculas (46). Entre os diversos cristais moleculares existentes, neste trabalho são investigados os cristais de oligoacenos, que são formados por pequenas moléculas constituídas de anéis benzênicos (C_6H_6) ligados covalentemente. Os oligoacenos mais conhecidos são: naftaleno ($C_{10}H_8$), antraceno ($C_{14}H_{10}$), tetraceno ($C_{18}H_{12}$) e Pentaceno ($C_{22}H_{14}$) (Figuras 7(a), 7(b), 7(c) e 7(d), respectivamente). A síntese de oligoacenos com mais de seis anéis benzênicos (hexaceno ($C_{26}H_{16}$), heptaceno ($C_{30}H_{18}$), ...) ainda é muito complicada, porém avanços significativos estão sendo realizados nesse sentido (47).

Os oligoacenos são os materiais mais estudados, em relação ao transporte de carga em cristais moleculares, devido a sua performance satisfatória no âmbito da eletrônica orgânica e desempenho razoável como material semiconductor (48). Em especial, os cristais a base de pentaceno são os mais estudados na literatura, principalmente no que tange as propriedades de transporte de carga (44, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56). A Figura 7(e) mostra a molécula de Rubreno ($C_{42}H_{28}$) que é um derivado do tetraceno (tetraceno ligado a quatro moléculas de fenil²) (44), um oligoaceno não-linear que também foi considerado nos estudos deste trabalho.

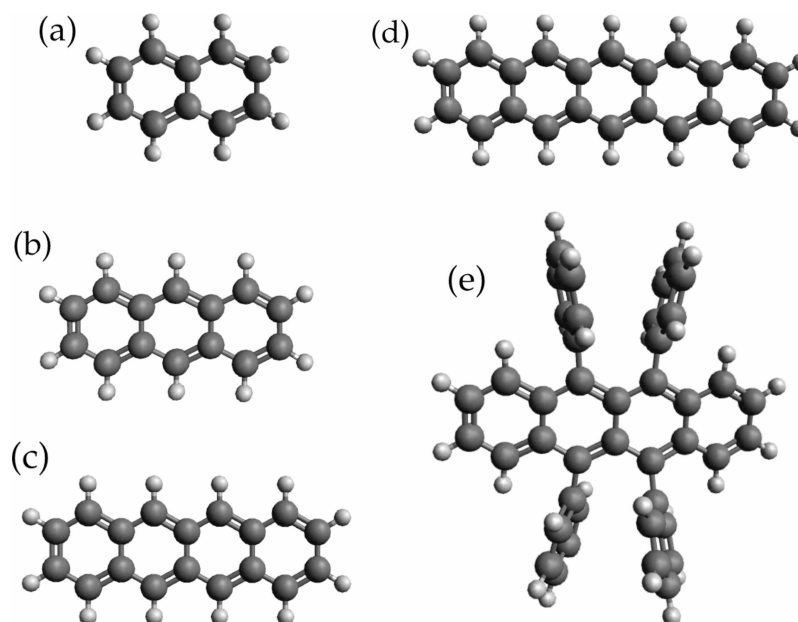


Figura 7 – Representação de alguns oligoacenos: (a) Naftaleno, (b) Antraceno, (c) Tetraceno, (d) Pentaceno e (e) Rubreno.

Cada esfera representa um átomo de modo que os cinzas são os carbonos e os brancos são os hidrogênios.

² O fenil (C_6H_5) é uma molécula (radical) derivada do benzeno.

1.3.2 Polímeros Condutores

Os Polímeros se mostraram de grande importância no âmbito da eletrônica orgânica após a descoberta dos polímeros condutores que levaram seus descobridores a ganhar o prêmio Nobel de Química em 2000 (7). Esses materiais são macromoléculas formadas a partir de moléculas menores (monômeros), assim como observado na Figura 2 onde o monômero é o acetileno, ligado covalentemente com outros acetilenos formando uma cadeia de poliacetileno. O Poliacetileno é um dos mais simples polímeros conjugados (entende-se por conjugação a alternância entre ligações duplas e simples (57, 58)) e é composto por uma longa cadeia de átomos de carbono que também faz ligação com um átomo de hidrogênio (59). Polímeros são materiais altamente promissores para o desenvolvimento de uma nova tecnologia para produção de energia elétrica de forma limpa e sustentável. Diversos trabalhos com esse intuito vêm sendo desenvolvidos utilizando polímeros como camadas ativas em dispositivos optoeletrônicos (23, 60, 61, 62, 63, 64). Outro polímero que vem sendo amplamente estudado é o politiofeno (C_4H_2S)_n (Figura 8) formado a partir da ligação de diversos anéis de tiofeno (C_4H_4S). O politiofeno possui um grande potencial no desenvolvimento de dispositivos optoeletrônicos de baixo custo, flexíveis e até descartáveis, bem como na fabricação de biossensores e enzimas artificiais (65, 66). Diversas investigações no campo da eletrônica orgânica estão sendo realizadas utilizando, com sucesso, o politiofeno (21, 67).

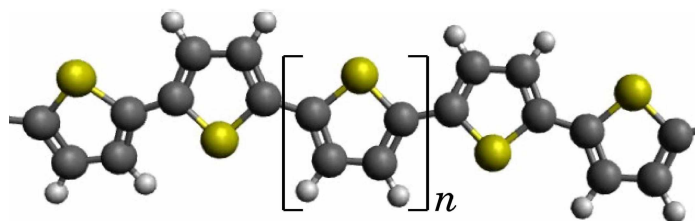


Figura 8 – Representação esquemática do politiofeno.

Cada esfera representa um átomo de modo que os cinzas são os carbonos, os amarelos são enxofres e os brancos são os hidrogênios.

1.4 Portadores de Carga (Quase-partículas)

Uma vez que os resultados experimentais obtidos entre as décadas de 60 a 80 eram muito divergentes no âmbito do transporte de carga em sistemas orgânicos, surgiu, então, a necessidade de propor mecanismos de transporte diferentes dos que eram utilizados para metais. Em 1979 os grupos de pesquisas dos professores Rice e Su e dos professores Schrieffer e Heeger propuseram, de forma independente, um modelo para condução de carga em materiais orgânicos, que ficou conhecido como modelo Su-Schrieffer-Heeger (SSH) (68, 69). Nesse modelo o condutor orgânico é constituído

por cadeias finitas, portanto é possível obter defeitos topológicos no material (70), que podem ser criados a partir dos processos de dopagem ou fotoexcitação. No caso do poliacetileno (Figura 2), estes defeitos topológicos aparecem durante o processo de polimerização, formando radicais, que altera o perfil da dimerização da cadeia e gera formas específicas dos grupos de carbono e hidrogênio, de modo que estes defeitos são os responsáveis pela alta condutividade em polímeros conjugados (71). Uma vez que o material orgânico está sujeito a campos elétricos externos, caso esses defeitos possuam carga líquida, eles podem ser transportados pelo material e por este motivo são portadores de cargas, recebendo, devido a isso, o nome de quase-partículas. As quase-partículas são conjuntos de excitações coletivas que representam uma configuração específica em sistemas físicos. Dentre os portadores de carga conhecidos, o mais comum em termos de generalidade é o pólaron (5), que será descrito a seguir.

1.4.1 Pólaron

O Pólaron consiste em um rearranjo dos elétrons π de forma a polarizar localmente a cadeia (no caso de polímeros) que altera a localização dos átomos de carbono em um curto alcance (72). Em um contexto geral de materiais orgânicos, os pólarons são formados a partir de um conjunto de excitações coletivas que causam deformação da rede na presença de carga, assim, a carga adicional se acopla a rede de maneira que carga e deformações de rede se movimentam juntas no material durante o transporte, possuindo massa efetiva, momento de spin e outras características que fazem do pólaron uma quase-partícula (55, 73).

Este trabalho tem como foco o estudo do transporte de carga em cristais moleculares orgânicos, a partir do pólaron como portador de carga. Em um cristal molecular, a adição de um elétron (buraco) em uma molécula da rede cristalina no estado fundamental neutro causa uma deformação local neste sistema. A interação mútua entre essa carga adicional com a deformação causada na rede consiste na quase-partícula de elétrons (buracos) cercados por nuvens de fônons, isto é, o pólaron. Na injeção de um elétron a cadeia se polariza negativamente, formando assim um pólaron negativo, enquanto que ao se retirar um elétron (adicionar um buraco) da (na) rede o cristal é polarizado positivamente, de modo a obter um pólaron positivo (74). Em materiais orgânicos essa polarização da rede ocorre de maneira relativamente pequena, alcançando apenas alguns sítios vizinhos. Assim, existem duas configurações de pólarons estáveis, o pólaron estendido (também conhecido pela expressão em inglês, *large polaron*, ou ainda Pólaron de Fröhlich (75)), e também o pólaron concentrado (também conhecido pela expressão em inglês, *small polaron*, ou ainda Pólaron de Holstein (76, 77)). Esse processo de injeção (remoção) de um elétron do cristal simula a dopagem feita em materiais orgânicos para que estes se tornem semicondutores. O

processo de polarização é ilustrado na Figura 9.

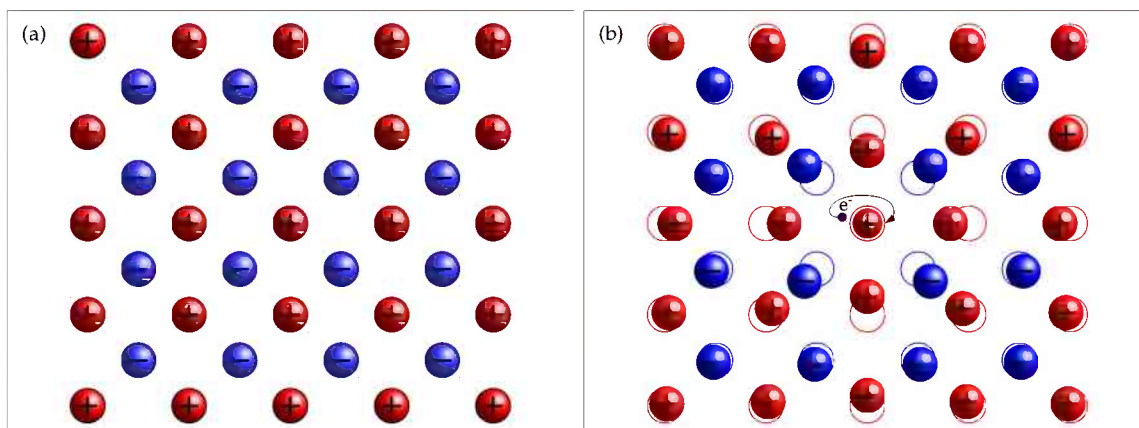


Figura 9 – Representação de uma rede cristalina (a) no estado fundamental neutro e (b) com adição de um elétron no material, causando a deformação da rede associada a carga adicional, que corresponde a formação de uma quase-partícula, chamada pólaron.

Em relação a eletrônica orgânica, o entendimento do transporte desses portadores de cargas é de fundamental importância para a melhoria da eficiência dos dispositivos optoeletrônicos, de modo que a estabilidade e a dinâmica dessas quase-partículas possui bastante interesse de investigação de acordo com a literatura (78, 79, 80, 81, 82).

Como já mencionado, semicondutores orgânicos, em especial os cristais moleculares e polímeros, compõem um grande campo de pesquisa tanto na academia quanto na indústria. Em relação a pesquisa, os cristais moleculares orgânicos, apresentam características muito interessantes, como sua geometria e a estrutura π -eletrônica. E também devido ao *gap* de energia ser comparável ao *gap* de semicondutores inorgânicos e outras inúmeras qualidades e aplicações já mencionadas no início deste capítulo. Após o descobrimento da condutividade em materiais orgânicos, surgiu grande interesse de pesquisa nesta área devido as aplicações em optoeletrônica, como os já mencionados OLEDs (83, 84), OFETs (55, 85) e OPVs (86, 87). A partir disso, o entendimento da mobilidade do portador de carga em materiais orgânicos se torna essencial para o desenvolvimento e aumento na eficiência dos dispositivos da eletrônica orgânica, uma vez que o transporte de carga e a mobilidade do portador estão diretamente ligadas ao desempenho destas aplicações (44).

1.5 Transporte de Carga em Cristais Moleculares Orgânicos

Cristais moleculares orgânicos apresentaram diversas características diferentes quando comparados a cristais inorgânicos. Um dos motivos para tais diferenças é sem dúvidas a presença das ligações fracas de Van der Waals, uma característica ausente em

inorgânicos. A Figura 10 apresenta o arranjo das moléculas em um cristal de pentaceno, sendo a direção a o *herringbone* do sistema (88).

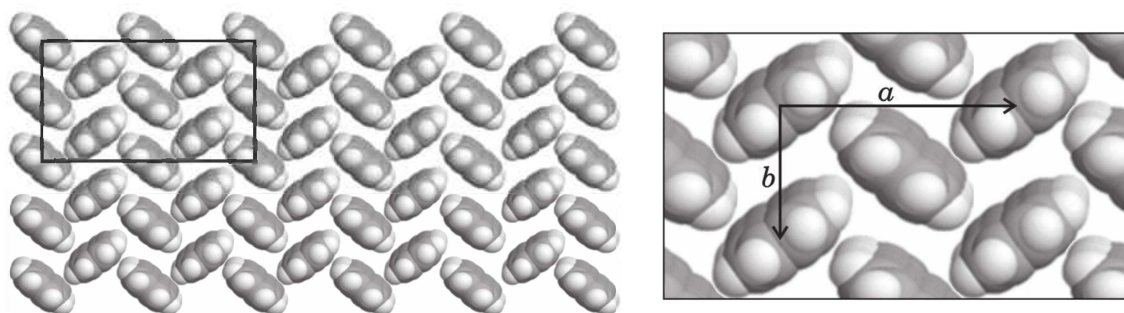


Figura 10 – Representação esquemática de um cristal molecular de pentaceno.

1.5.1 Mobilidade

A presença de um campo elétrico externo aplicado a um sistema, induz um movimento nos portadores de carga do material. A mobilidade desses portadores, μ , é definida como

$$\mu = v/E, \quad (1.1)$$

onde v é a velocidade de saturação do portador de carga e E é a força do campo elétrico externo. Comumente, a mobilidade é expressa em $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$.

A princípio, os dispositivos orgânicos possuem características operacionais bastante parecidas com os dispositivos inorgânicos, porém as diferenças na estrutura eletrônica de ambos os sistemas devido as significativas diferenças entre os graus de liberdade nucleares e eletrônicos, bem como as deformações (defeitos topológicos) dos cristais, tornam essa analogia bastante limitada. Assim, uma maneira de distinguir ambas as classes (macroscopicamente) é medir a mobilidade dos portadores de carga no material.

A mobilidade é definida de modo a medir a velocidade do portador de carga por unidade de campo elétrico (Eq. 1.1). Essa quantidade determina a rapidez com que o dispositivo responde e contribui para quantidade de corrente que se pode transportar a uma determinada tensão. Existem diversos métodos que conseguem medir experimentalmente a mobilidade de portadores de carga em cristais moleculares orgânicos, uma das mais importantes e utilizadas é o Tempo de Voo (TOF, do inglês *Time of Flight*) (26). Essa técnica é baseada na irradiação de uma espécie de película orgânica de poucos micrômetros de espessura, com pulso laser. Essa película é intercalada por dois eletrodos. A irradiação produz carga na extremidade de um dos eletrodos e, ao se aplicar campo elétrico, a carga se move no material e a corrente, em função do tempo, é registrada no segundo eletrodo (89, 90, 91).

1.5.2 Estabilidade e Dinâmica de Quase-partículas

O objetivo deste trabalho é estudar o transporte de carga em cristais moleculares, investigando as propriedades de estabilidade e dinâmica de pólarons como portador de carga nestes materiais. Deste modo, estudos acerca da estabilidade do portador no material são necessários para melhor compreensão do transporte, sobre efeito de campo elétrico externo, desordem, anisotropia e temperatura. Os efeitos desses agente internos e externos sobre o transporte de carga em semicondutores orgânicos ainda são objetos de estudo no campo da eletrônica orgânica. (92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99).

Para valores relativamente altos de campo elétrico, é sabido que o polaron se dissocia, uma vez que a velocidade das deformações da rede não é capaz de acompanhar a velocidade da carga no material (100). Efeitos de desordem também podem ter influência significativa na estabilidade e dinâmica de pólarons, uma vez que ao se deparar com uma desordem em determinado local do material durante a dinâmica, ele pode ser dissociado ou aprisionado/capturado (101).

No caso dos materiais cristalinos, sem presença de desordem, tem-se que o transporte ocorre de maneira adiabática, onde a carga permanece no mesmo auto-estado durante o transporte no material. Em contrapartida, na presença de um elevado grau de desordem, o transporte ocorre de maneira não-adiabática onde os estados eletrônicos tornam-se localizados, de modo que a carga salta de um estado localizado para outro (74). Esse processo pode ser ativado termicamente (102). Vale ressaltar que o transporte em metais segue o modelo de elétrons livres (103).

Além da temperatura e da desordem, outros fatores podem influenciar a mobilidade dos portadores de carga em cristais orgânicos. Tem-se, por exemplo, que a maneira como as moléculas são dispostas no cristal podem afetar a mobilidade, ou seja, os efeitos de anisotropia no cristal podem alterar a mobilidade no material, o que também leva a concluir que a mobilidade é diferente em diferentes direções da rede cristalina (100). A pressão externa também pode influenciar nas propriedades dinâmicas do portador de carga, uma vez que reduz as distâncias intermoleculares entre os sítios da rede (104). Além disso, na ausência de defeitos físico-químicos, o transporte varia de acordo com as interações entre a parte eletrônica e de rede (fônons) no sistema (74).

1.5.3 Estado da Arte

Como já mencionado, o transporte de carga em materiais orgânicos possui grande importância no âmbito da eletrônica orgânica. A partir disso, serão apresentados alguns dos vários estudos realizados recentemente nesse campo de pesquisa.

Recentemente, Mozafari e Stafström estudaram a estabilidade e a dinâmica de

pólarons em cristais moleculares orgânicos bidimensionais, utilizando um modelo de Holstein-Peierls que considera as interações intra e intermoleculares (105, 101). Para aplicação do modelo utilizaram cristais de pentaceno e rubreno. Para simulações da dinâmica foram considerados a influência de campo elétrico externo e desordem. Em seu modelo, os autores levam em consideração os acoplamentos elétron-fônon intra e intermoleculares, bem como os modos vibracionais em ambos os graus de liberdade. Alguns dos parâmetros utilizados possuem base experimental, enquanto que os outros são obtidos com cálculos próprios. Seus resultados apontam para parâmetros que descrevem a estabilidade e a dinâmica de acordo com dados experimentais, comparam as abordagens de Holstein-Peierls com a abordagem pura de Holstein, mostrando que no primeiro caso o pólaron se encontra sempre estável, de acordo com o espaço de parâmetros utilizado. Em relação a dinâmica, os autores afirmam que o espaço de parâmetros do Hamiltoniano modelo para o qual o pólaron se mantém estável é consideravelmente pequeno. Nos estudos que envolvem desordem, eles relataram que em sistemas altamente desordenados, o pólaron se dissocia ou é capturado pela impureza.

Coropceanu *et al.* realizaram estudos teóricos acerca dos modelos de transporte de carga em semicondutores orgânicos a partir de revisão bibliográfica e investigação numérica frente a diversos materiais, como cristais (oligoacenos, oligotiofenos, trifenilamina, hexabenzocoroneno, ftalocianina, TTF e fulerenos) e polímeros (PPV, poliparapenileno, politiofeno, polifluoreno) (44). Eles relataram que nestes materiais, a mobilidade se encontra no intervalo de 0.1 a 20 cm²/Vs. Para camadas de pentaceno, foram relatadas mobilidade de até 2 cm²/Vs, em certas direções do cristal. Em materiais derivados de TTF foram relatadas mobilidades da ordem de 10⁻⁵ até 1 cm²/Vs. Em seu modelo, para cristais de naftalenos, foi mostrado que a mobilidade é inversamente proporcional a temperatura do sistema, sendo que a mobilidade dos buracos é maior que a mobilidade dos elétrons nesses sistemas. Também, em seus estudos foram discutidos os parâmetros envolvidos no mecanismo de transporte em semicondutores orgânicos. Em seus resultados, mostraram que a integral de transferência intermolecular varia de acordo com a configuração geométrica das moléculas. No caso do etileno, a integral de transferência é inversamente proporcional a rotação de uma molécula em relação a outra em torno de seu eixo mais longo, decaindo de aproximadamente 110 meV, no caso dos dímeros paralelos, para 0 meV no caso perpendicular. Para o tetraceno, a integral de transferência foi calculada variando-se a distância intermolecular entre dois dímeros co-faciais, onde o termo de *hopping* também decai de acordo com o aumento da distância entre os dímeros, variando de 600 meV para buracos e 450 meV para elétrons a distâncias de 3.3 Å, até 0 meV em, aproximadamente, 5.4 Å. Por fim, os autores concluem que os modelos de transporte de carga em semicondutores orgânicos que possuem melhor descrição de sistemas reais são aqueles que levam em consideração

as interações elétron-fônon local (intramolecular) e não-local (intermolecular).

Troisi e seu grupo estudaram as teorias desenvolvidas para descrever o transporte de carga em cristais moleculares, em especial de pentaceno e rubreno (106). Foram investigados efeitos de temperatura e desordem na mobilidade do portador de carga. Seus resultados mostram que para cristais de rubreno a mobilidade do portador diminui com o aumento da temperatura, decaindo de $110 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a 200 K para $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a 350 K. Eles também compararam os resultados da mobilidade na presença de acoplamento elétron-fônon nos modelos tipo banda e também transporte via pólaron.

Podzorov e colegas estudaram experimentalmente o transporte de carga em superfícies de rubreno em diversas faixas de temperatura (107). Em seus resultados, eles relatam a mobilidade em cristais de rubreno em duas direções diferentes de acordo com a variação da temperatura, onde a maior mobilidade relatada é de, aproximadamente, $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ a uma temperatura de 180 K, sendo que a mobilidade aumenta proporcionalmente a temperatura no regime de 140 a 180 K, e decai com o aumento da temperatura no intervalo de 200 a 300 K. Na direção de menor mobilidade o comportamento é análogo, porém com mobilidades em torno de $15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ menores que na direção mencionada anteriormente.

Ishii e colegas investigaram o transporte de carga em cristais de pentaceno usando difusão de onda plana dependente do tempo (108). Em seu trabalho foi levado em consideração os acoplamentos elétron-rede intra (Teoria de Holstein) e intermolecular (Teoria de Peierls), assim como efeitos de desordem estática e influência da temperatura na mobilidade. Seus resultados mostram que, no modelo empregado, o pólaron possui um alcance (deformação) de 50 \AA , sendo que a energia de ligação E_B é de aproximadamente 14.3 meV para o caso que leva em consideração ambas as contribuições de Holstein e Peierls. Também, os resultados mostram que na presença de desordem da ordem de 50 meV a mobilidade é, aproximadamente, $93 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para temperaturas próximas de 0 K, decaindo para $48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para temperaturas próximas a 400 K, enquanto que para desordens da ordem de 200 meV a mobilidade é criticamente baixa para temperaturas pequenas ($\approx 0.2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$) e aumenta para aproximadamente $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ para temperaturas próximas a 400 K.

Sokolov *et al.* estudaram computacional e experimentalmente a mobilidade de sete materiais derivados do *Dinaphtho[2,3-b:2',3'-f]thieno[3,2-b]thiophene* ($\text{C}_{22}\text{H}_{12}\text{S}_2$), um composto semelhante ao hexano, porém com as duas moléculas centrais substituídas por tiofenos (109). Seus resultados dizem que este pode ser um material semicondutor de alta performance, de modo que foram relatadas mobilidades lineares de 123 e $160 \text{ \AA}^2/(\text{mV} \times \text{ps})$. Kim e colegas investigaram computacionalmente os parâmetros para transporte de carga em *pentathienoacene* ($\text{C}_{12}\text{H}_4\text{S}_5$), que é semelhante ao pentaceno, porém tem como base o tiofeno ao invés do benzeno, onde os autores afirmam que esse

material é um composto orgânico bastante promissor no âmbito do transporte de carga (110). Seus resultados afirmam que em comparação ao pentaceno, o *pentathienoacene* possui uma energia de reorganização maior, que é induzida pelos modos vibracionais mais fracos devidos aos átomos de enxofre.

1.6 Esboço da Dissertação

Para fazer uso dos materiais moleculares orgânicos na tecnologia, em especial na eletrônica orgânica, um dos maiores desafios é encontrar metodologias para se modelar esses sistemas e compreender os processos físicos envolvidos no transporte de carga. Deste modo, é crucial investigar e entender a estabilidade e a dinâmica de pólarons nestes materiais, uma vez que esse entendimento é de grande importância para aumentar a eficiência da operação ou do funcionamento desses dispositivos. Nesta dissertação, a estabilidade e dinâmica de pólarons em cristais moleculares orgânicos uni e bidimensionais são estudadas teoricamente, onde os cálculos são realizados utilizando o modelo de Holstein-Peierls, tratando as vibrações intra e intermoleculares classicamente, e a parte eletrônica do sistema quanticamente.

Essa dissertação conta com quatro capítulos, o presente capítulo trás uma introdução aos assuntos abordados, com o contexto histórico dos primeiros semicondutores orgânicos, suas principais aplicações dentro da eletrônica orgânica, os materiais utilizados nas investigações de transporte de carga, uma breve explicação das quase-partículas presentes no transporte de carga em materiais orgânicos e a importância da estabilidade e dinâmica de pólarons na presença de campo elétrico externo e outros fatores que possam influenciar estas características. No capítulo 2 são descritos os modelos de transportes mais usuais em condutores orgânicos. O capítulo 3 apresenta a Metodologia adotada para realização desta dissertação, abordando em detalhes o modelo de Holstein-Peierls e suas extensões para inclusão de campo elétrico externo e os outros fatores investigados neste trabalho. No capítulo 4 tem-se à apresentação da estabilidade e da dinâmica de pólarons em cristais de naftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno e rubreno, na presença de campo elétrico externo, anisotropia, desordem e temperatura.

Por fim, nos Apêndices, tem-se à apresentação dos trabalhos científicos realizados juntamente com este trabalho, nos quais segue um breve resumo de seus respectivos conteúdos:

ARTIGO I: Este trabalho busca investigar a estabilidade de pólarons em cristais de oligoacenos (naftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno e rubreno) a partir de uma abordagem bidimensional com um modelo de Holstein-Peierls que leva em consideração ambos os modos vibracionais intra e intermoleculares. Nele é discutido

os principais parâmetros utilizados, bem como a localização da carga para cada tipo de material (111).

ARTIGO II: O transporte de carga em um sistema unidimensional de oligocenos (naftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno e rubreno) é estudado numericamente a partir de um modelo de Holstein-Peierls que leva em considerações ambos os graus de liberdade intra e intermoleculares com a inclusão de campo elétrico externo e na presença fricção da rede através de uma constante de amortecimento, que visa simular a dificuldade da carga ser transportada, o que pode ocorrer devido aos efeitos de temperatura (112).

2 Modelo Teórico

Para entender os fenômenos relacionados ao transporte de carga em cristais moleculares orgânicos, é fundamental conhecer a configuração espacial (arranjo) do sistema. Em especial, as interações intra e intermoleculares são de grande importância, principalmente a integral de transferência, que é a amplitude de probabilidade de um elétron (buraco) sair do sítio atual e ir para um sítio vizinho, e também as interações elétron-fônon que descrevem de maneira intra e intermoleculares como a carga se acopla a rede cristalina. Para a compreensão destas propriedades, são necessários estudos teóricos e experimentais. Os modelos de transporte de carga estudados teoricamente são, geralmente, modelos de banda adiabática ou modelo de *hopping* não-adiabático (74).

2.1 Localização e Delocalização do Portador de Carga

Em cristais moleculares orgânicos, quando existe um excesso de carga na rede (adição de um elétron ou buraco), surgem especificidades em relação ao portador de carga no sistema. Geralmente existem duas possibilidades para o portador de carga, ele é delocalizado no cristal se propagando na forma de uma oscilação de Bloch ou é localizado devido as interações com subsistemas eletrônicos e/ou nucleares da rede cristalina podendo então ser propagado em um regime diferente de transporte. A força dessa interação é caracterizada por um parâmetro de suma importância, chamado “integral de transferência”, $J_{m,n}$, entre dois sítios (moléculas) vizinhos quaisquer m e n da rede, que é dado pela expressão

$$J_{m,n} = \langle \varphi_m | H_{el} | \varphi_n \rangle, \quad (2.1)$$

onde φ_m e φ_n são os orbitais moleculares das moléculas vizinhas e isoladas, e H_{el} é o hamiltoniano de um elétron do sistema. O valor da integral de transferência esta diretamente ligada ao tamanho da largura da banda no sólido, de modo que para materiais com bandas de energia eletrônica muito separadas os portadores de carga são delocalizados e se propagam no material por meio de oscilações de Bloch, onde essa delocalização da carga em sólidos esta sempre associada com um ganho de energia, fazendo com que a localização da carga exija um gasto de energia, que é chamada de “energia de localização”, $E_{loc} > 0$, que é um termo positivo. Em contrapartida, no processo dinâmico de delocalização, a interação do portador de carga e a rede deve ser levada em consideração, uma vez que essa interação causa uma polarização local na rede, chamada de “energia de polarização”, $E_{pol} < 0$, que é um termo negativo, competindo com a delocalização.

Por fim, durante o processo de localização, o portador de carga pode formar ligações locais com uma única molécula ou um grupo de moléculas, formando assim um íon molecular ou um pólaron molecular de pequeno raio, que é formado devido as interações entre a carga e as vibrações intramoleculares. Este processo também consiste, naturalmente, em um ganho de energia, que é chamada de “energia de ligação de carga”, $E_b < 0$, um termo também negativo.

Portanto, o portador de carga fica bem definido por estes três fatores (113), de modo que

$$\delta E_{\text{loc}} + \delta E_{\text{pol}} + \delta E_b = \delta E. \quad (2.2)$$

Se os valores de E_{pol} e δE_b forem pequenos e $\delta E > 0$, então ocorre a delocalização do portador de carga. Sendo que isso acontece quando o valor da integral de transferência é alto e a largura da banda eletrônica de energia do sólido é ampla. A partir disso, quanto maior for a polarização, menor será a largura da banda, resultando em uma localização do portador de carga. Se a esta localização estiver associada a interação com a rede, o estado delocalizado pode ser descrito pela quase-partícula conhecida como pólaron (76, 77, 114, 115).

2.2 Modelos de Transporte de Carga

2.2.1 Transporte Delocalizado em Banda Eletrônica Simples

No caso em que a interação do portador de carga e os núcleos do sistema ocorra de maneira fraca ou, em outras palavras, o acoplamento elétron-fônon seja desconsiderado, o modelo de banda simples é a escolha mais apropriada para descrição do transporte de carga no material. De acordo com o Teorema de Bloch, o estado do sistema é descrito por

$$|\Psi(\mathbf{r})\rangle = f_N \sum_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n) |\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\rangle, \quad (2.3)$$

onde \mathbf{k} é o vetor de onda do portador de carga e $|\varphi(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)\rangle \equiv |\varphi_n\rangle$ são as funções de base, que podem ser orbitais moleculares centrados no sítio n , por exemplo. O coeficiente f_N é uma constante de normalização (102).

Para a estrutura de bandas, é importante a introdução de um Hamiltoniano apropriado para a descrição da energia do sistema. Considerando um modelo de *tight-binding*, o Hamiltoniano eletrônico, H_{el} , é descrito como

$$H_{\text{el}} = \sum_n \varepsilon_n \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n + \sum_{\substack{n,m \\ m \neq n}} J_{n,m} \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_m, \quad (2.4)$$

no qual \hat{c}_n e \hat{c}_n^\dagger são os operadores de criação e aniquilação, respectivamente. Os elementos da diagonal do Hamiltoniano são as energias locais dos sítios da rede,

dados por $\varepsilon_n = \langle \varphi_n | H_{el} | \varphi_n \rangle$, onde para um estrutura periódica devem ser todas iguais ($\varepsilon_n = \varepsilon$). Já os elementos não-diagonais do Hamiltoniano são dados pelas integrais de transferência, $J_{m,n}$ (Eq. 2.1). No modelo de *tight-binding* as interações de Coulomb entre as cargas em excesso são negligenciadas, enquanto que a sobreposição espacial (*overlap*) entre os estados eletrônicos adjacentes são levados em consideração e são dados por $S_{m,m\pm 1} = \langle \varphi_m | \varphi_{m\pm 1} \rangle$. Se o material for bem ordenado e periódico, tem-se que todas as energias locais dos sítios e as integrais de transferências são idênticas em toda a rede cristalina. Desta forma, a estrutura de banda (102) pode ser obtida a partir da resolução da Equação de Schrödinger

$$H_{el} | \Psi_k \rangle = E_k | \Psi_k \rangle, \quad (2.5)$$

e ao se multiplicar $\langle \Psi_k |$ do lado esquerdo, obtêm-se

$$E_k = \frac{\langle \Psi_k | H_{el} | \Psi_k \rangle}{\langle \Psi_k | \Psi_k \rangle} = \frac{\varepsilon + 2J' \cos(ka) - 2J'' \sin(ka)}{1 + 2S' \cos(ka) - 2S'' \sin(ka)}, \quad (2.6)$$

onde o valor da integral de transferência é dado por $J = J' + iJ''$ e o *overlap* por $S = S' + iS''$, sendo valores complexos para manterem a generalidade da Equação 2.6. Observe ainda que esta equação é descrita para um sistema unidimensional, pois para sistemas bidimensionais ou superiores serão necessários componentes no numerador e denominador da Equação 2.6 para descrever as integrais de transferência e os *overlaps*.

De acordo com este modelo, os portadores de carga são completamente delocalizados e o transporte pode ser descrito pela Equação de Boltzman (102), sendo que na Teoria de Bandas os portadores de carga são espalhados durante a interação com impurezas e fônons, de modo que ocorrem transições entre os estados de Bloch e assim mudando o vetor de onda \mathbf{k} para \mathbf{k}' , dessa forma a mobilidade pode ser descrita pela Teoria de Drude (102). Muitos parâmetros devem ser considerados para descrever o modelo de banda. O parâmetro $J_{m,n}$ deve ser grande o suficiente e as energias locais dos sítios devem ser idênticas, podendo assim aproveitar as funções de onda de Bloch para descrever o movimento de um portador de carga delocalizado (116).

Por fim, a Teoria de Drude para descrição da mobilidade se mantém caso o portador de carga não sofra fortes interações com os fônons da rede e também com dispersão devido as desordens/impurezas. Isso nos leva a concluir que a largura da banda deve ser maior que a mudança de energia devido à dispersão. De acordo com este modelo, em combinação com esta condição, o portador deve ter uma mobilidade mínima, $\mu > ea^2/2\hbar$, sendo a a constante de rede. Uma vez que as distâncias intermoleculares são comumente da ordem de 3 a 4 Å, em combinação com a condição de largura da banda, tem-se que o modelo de banda só pode ser aplicado para materiais com banda estreita se a mobilidade for superior a $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (117).

2.2.2 Transporte no Modelo de Pólaron

Após o estudo do modelo de banda simples, pode-se pensar em um modelo mais geral, que inclua o efeito do acoplamento elétron-fônon. Este acoplamento intramolecular por ser dividido em dois casos:

- Acoplamento elétron-fônon fraco — quando a extensão espacial do pólaron é maior que o parâmetro de rede, ou seja, tem-se um pólaron estendido, onde a carga se localiza em algumas moléculas do sistema. Também é conhecido como Pólaron de Fröhlich.
- Acoplamento elétron-fônon forte — quando a localização espacial do pólaron é da ordem do parâmetro de rede, onde se tem um pólaron concentrado, de modo que a carga se concentra essencialmente em uma única molécula. Também é conhecido como Pólaron de Holstein.

Nas seções a seguir serão abordados ambos os modelos de acoplamento. Em resumo, a Figura 11 mostra a mobilidade em função da temperatura, de acordo com o modelo de Holstein, no caso do acoplamento elétron-fônon fraco ($g^2 \ll 1$) e acoplamento elétron-fônon forte ($g^2 \gg 1$), sendo g^2 a força do acoplamento. No artigo de Holstein, a constante de acoplamento elétron-fônon foi denotada por A , sendo que este parâmetro explica o ganho de energia do sistema devido a formação do pólaron, onde g e A estão relacionados pela expressão

$$g = \frac{dA^2\hbar}{2M\omega_0'} \quad (2.7)$$

com d representando a dimensão do sistema, M a massa molecular reduzida e ω_0 a frequência vibracional intramolecular da rede (118).

Ainda sobre a Figura 11 (44), tem-se que para acoplamentos elétron-fônon fracos, a mobilidade decai com o aumento da temperatura, na proporção de $\mu \sim T^{-n}$ para $n > 0$, indicando assim um transporte similar ao exposto no modelo de banda simples. Já para o acoplamento elétron-fônon forte, tem-se que a mobilidade é dividida em três regiões de acordo com o aumento da temperatura: (i) baixas temperaturas, $T \ll T_1$, onde o transporte se dá por tunelamento; (ii) temperaturas intermediárias, $T_1 < T < T_2$, onde o transporte é dado por *hopping* (salto) e a mobilidade aumenta juntamente com o aumento da temperatura; e (iii) para valores altos de temperatura, $T > T_2$, onde a energia térmica é maior que a energia do pólaron, fazendo com que este se dissocie na rede e assim obtendo uma diminuição da mobilidade. Em outras palavras, como já mencionado na Introdução, o pólaron perde a estabilidade devido a deformação da rede não conseguir acompanhar a carga.

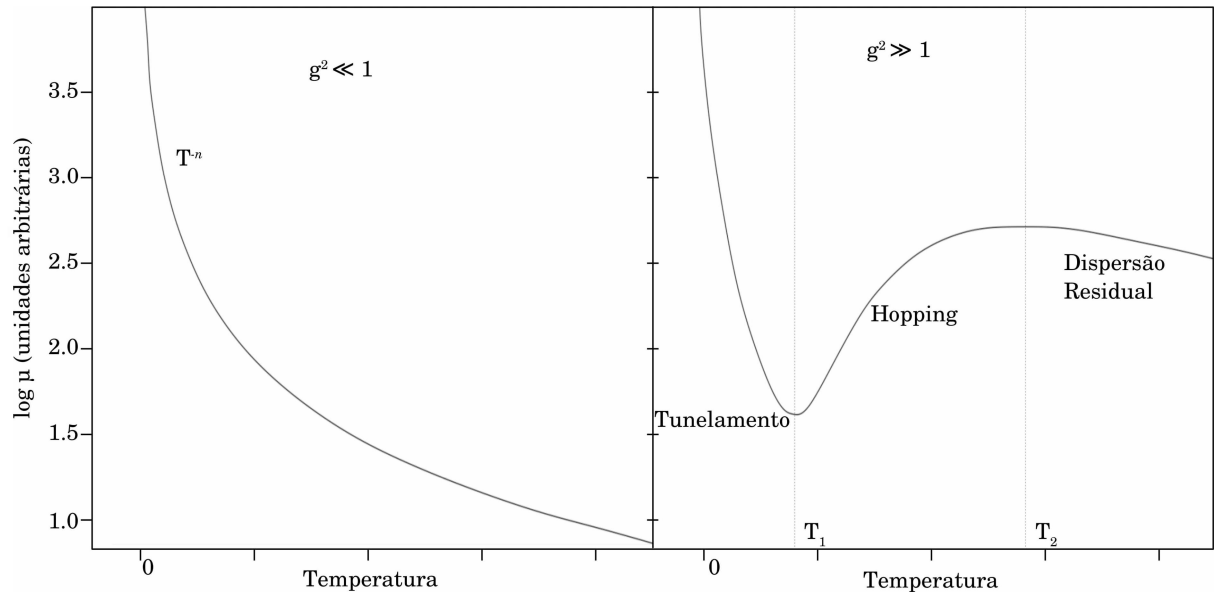


Figura 11 – Mobilidade em função da temperatura para os casos limites de acoplamento elétron-fônon fraco e forte, de acordo com o modelo de Pólaron Holstein.

2.2.2.1 Acoplamento elétron-fônon fraco

Uma vez sendo fraco o acoplamento elétron-fônon, ele pode ser tratado como uma perturbação, ou seja, a função de onda sofre uma modificação devido as suas interações com os fônons da rede. Deste modo, o problema pode ser tratado usando as teorias de perturbação conhecidas, tais como Rayleigh-Schrödinger e Brillouin-Wigner (119), entre outros métodos avançados (120).

Um simples e importante resultado usando a teoria de Rayleigh-Schrödinger é que o acoplamento elétron-fônon afeta a massa efetiva do portador de carga, onde tem-se que

$$\bar{m}^* = \frac{m^*}{1 - \frac{\alpha}{6}} \quad (2.8)$$

sendo \bar{m}^* é a massa efetiva renormalizada, m^* é a massa efetiva e α é a energia de estabilização do pólaron devido a deformação da rede, de modo que $\alpha = \Delta E / \hbar\omega$. Desta forma, um fraco acoplamento elétron-fônon implica em $\alpha < 6$ e as cargas de delocalização podem ser descritas por um modelo semiclássico e esta massa efetiva renormalizada. Teorias semiclássicas surgiram na década de 50, onde foi discutido o pólaron de Fröhlich, um portador de carga que se move no material acompanhado de uma nuvem de polarização, ocorrendo assim um aumento da massa efetiva. Uma vez que a polaridade em cristais orgânicos é pequena, a Teoria de Fröhlich não foi aplicada a cristais orgânicos, sendo revivida recentemente para descrever fenômenos de transporte em interfaces de filmes finos orgânicos (121).

2.2.2.2 Acoplamento elétron-fônon forte

Uma vez sendo forte o acoplamento elétron-fônon, tem-se que V_{el} é tratado como uma pequena perturbação no cristal, e considerado como uma coleção de moléculas isoladas. V_{el} é o acoplamento eletrônico que define a interação entre os estados localizados vizinhos. A interação de acoplamento transformada, dada por $\tilde{V}_{el} = e^S V_{el} e^{-S}$, que é responsável pelo transporte da interação elétron-fônon, onde e^S é um operador unitário definido como

$$S = -g \sum_n (b_n^\dagger - b_n) c_n^\dagger c_n, \quad (2.9)$$

de modo que b_n e c_n são os componente bosônicos e fermiônicos, respectivamente. Se o número de ocupação do fônon não mudar durante o transporte, pode-se substituir \tilde{V}_{el} pela média térmica, $\langle \tilde{V}_{el} \rangle_T$ e assim desconsiderar o componente bosônico, de modo que este método só pode ser aplicado quando o portador de carga for delocalizado. Assim, pode-se derivar a expressão

$$\tilde{V}_{el} = J \exp \left(-2g^2 \left(N_w + \frac{1}{2} \right) \right) \sum_n c_n^\dagger c_{n+1}, \quad (2.10)$$

com $N_w = [\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1]^{-1}$. De modo que ao comparar esta equação com $V_{el} = -J \sum_n c_n^\dagger c_{n+1}$, tem-se que os efeitos do fônon em relação aos portadores de carga delocalizados no material reduzem a integral de transferência em um fator de $\exp \left(-2g^2 \left(N_w + \frac{1}{2} \right) \right)$, onde este fator de redução, que depende da temperatura, causa uma diminuição na banda e também na massa efetiva inversa, implicando assim em uma semelhança com a teoria de pólaron estendido. Observa-se ainda que uma teoria semiclassica é razoável para descrever a dinâmica de carga em materiais, desde que usando um modelo de pólarons em lugar do modelo de banda simples (76, 77). Por fim, a massa efetiva inversa diminui com o aumento da temperatura, o que leva a um decaimento da mobilidade no modelo de pólarons.

2.2.3 Transporte por *Hopping* de Portadores Localizados em Materiais Desordenados

Se o material exibir uma desordem estrutural estática, ou seja, os arranjos das unidades moleculares variam de um sítio para outro na rede, tem-se que a energia de polarização e, conseqüentemente, a energia do sítio na Equação 2.4 possuem desordem estática e também a orientação de moléculas adjacentes do cristal causa uma desordem estática na integral de transferência, Equação 2.1. Se a desordem for grande o suficiente para causar uma localização do portador de carga no sistema, o portador saltará entre os sítios vizinhos e o número de ocupação dos fônons dos dois sítios serão alterados. Em geral, existem dois tipos de *hoppings* nesses sistemas: (i) *hoppings* auxiliados por

fônons, sem os efeitos do pólaron e (ii) *hoppings* via pólaron acompanhados pelas deformações da rede (pólaron concentrado) (117). Este tipo de transporte está fora do escopo deste trabalho, que em geral trata de sistemas ordenados (cristais moleculares), sendo interessante do ponto de vista de transporte de carga, portanto interessante de ser exposto.

No caso da ausência dos efeitos de pólarons, o processo de transporte por *hoppings* é descrito pelo de Miller-Abrahams (122), onde tem-se a taxa de *hoppings* de Miller

$$\kappa_{if} = \kappa_0 \exp(-2\alpha R_{if}) \begin{bmatrix} \exp\left(-\frac{\varepsilon_f - \varepsilon_i}{k_B T}\right) & \varepsilon_f > \varepsilon_i \\ 1 & \varepsilon_f \leq \varepsilon_i \end{bmatrix}, \quad (2.11)$$

em que κ_0 é a frequência de tentativa de salto, que é proporcional ao quadrado do valor da integral de transferência. R é o valor da separação espacial entre os sítios final e inicial e α é chamado fator de decaimento, que leva em consideração o quanto a integral de transferência decai com a distância, sendo que o primeiro termo exponencial explica a diminuição do acoplamento eletrônico com a distância. Os valores ε_i e ε_j são as energias dos sítios e o segundo termo exponencial é o fator de Boltzmann para um *hopping* ascendente de energia, que será 1 se o *hopping* for descendente. De modo que este modelo foi criado para materiais inorgânicos dopados, porém recentemente foi aplicado a materiais orgânicos (122).

Na presença de acoplamento elétron-fônon, a carga induz uma deformação na rede, dessa maneira, a taxa de *hopping* deve ser calculada a partir de um modelo semiclassico, que é a Teoria de Marcus para taxas de transferência de elétrons (123). Assim, tem-se que o transportador de carga se acopla com as vibrações nucleares harmônicas da rede, ou seja, a expressão rigorosa da expressão da taxa de *hopping* neste modelo é dependente das frequências de vibração nuclear da rede, acopladas ao portador de carga. Existe uma expressão geral, formulada para diferentes regimes de temperatura, para o cálculo da taxa de *hopping* (124). No limite de altas temperaturas, onde $k_B T \gg \omega_m$, sendo ω_m a frequência de vibração intermolecular, a Teoria de Marcus define

$$\kappa_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |J_{if}^2| \sqrt{\frac{1}{4\pi\lambda_{\text{reorg}}k_B T}} \exp\left(-\frac{\varepsilon_f - \varepsilon_i + \lambda_{\text{reorg}}}{4\lambda_{\text{reorg}}k_B T}\right), \quad (2.12)$$

onde o termo $\frac{2\pi}{\hbar} |J_{if}^2|$ descreve o tunelamento eletrônico do portador de carga entre o sítios inicial e final, λ_{reorg} é a energia de reorganização, ou seja, o custo de energia devido as modificações da geometria que passam de um estado neutro para um estado carregado e vice-versa. Nesta equação, tem-se que κ_{if} aumenta com uma magnitude ΔG° (região normal) para uma força motriz negativa, tendo seu máximo em $\Delta G^\circ = \varepsilon_f - \varepsilon_i = -\lambda_{\text{reorg}}$, já no caso em que $\Delta G^\circ < -\lambda_{\text{reorg}}$, a taxa de *hopping*

diminui juntamente com ΔG° . Este caso é dito região invertida de Marcus, que não aparece no formalismo de Miller-Abrahams.

É importante ressaltar que as Teorias de Marcus e de Miller-Abrahams são casos limitantes de uma expressão mais geral provinda da Teoria de Perturbação dependente do tempo com a suposição de um acoplamento eletrônico fraco, onde a Teoria de Miller-Abrahams é aplicada para um fraco acoplamento elétron-fônon e baixas temperaturas, enquanto que a Teoria de Marcus é válida para fortes acoplamentos elétron-fônon e altas temperaturas.

Por fim, tem-se que em materiais desordenados, devido a variação das taxas de *hopping* como resultado da variação das energias internas de um sítio para outro e também as variações das integrais de transferência, a discussão acima não pode ser aplicada. Assim o estudo teórico da mobilidade em materiais desordenados se mostra uma tarefa complicada. Uma das aproximações comumente realizadas para facilitar à abordagem é considerar que as energia internas dos sítios variam de acordo com uma distribuição Gaussiana, fazendo com que os resultados teóricos e experimentais possuam maior concordância. Em relação as distribuições, estas podem ser correlacionadas ou não correlacionais. Entre as abordagens utilizadas para estudar o transporte de carga nestes materiais desordenados com base nas taxas de *hopping* de Miller-Abrahams, se destacam o Meio Efetivo Analítico, a Equação Mestre e o método de Monte Carlo (125, 126, 127, 128, 129, 130, 131). A figura 12 representa um esquema dos modelos de transporte discutidos nessa seção.

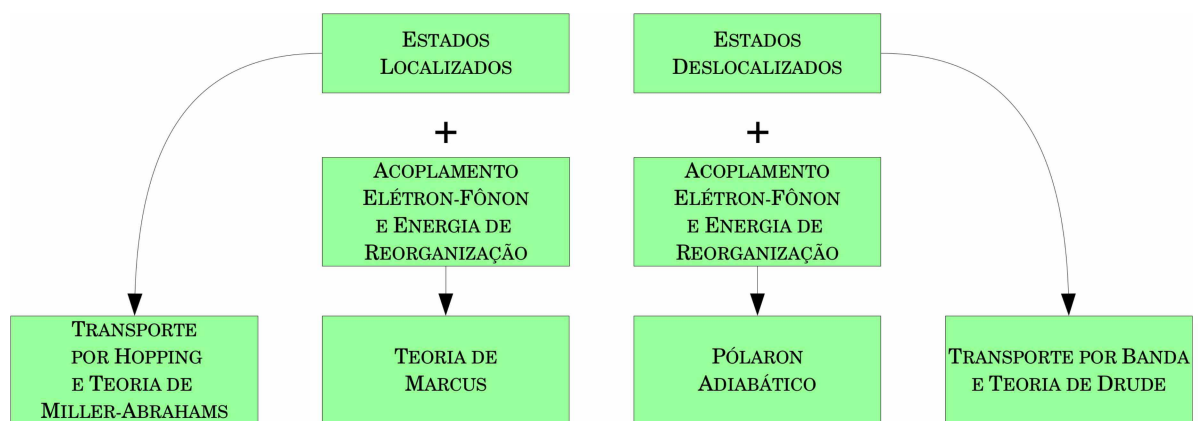


Figura 12 – Esquema de modelos de transporte.

2.3 Transporte na presença de acoplamento elétron-fônon intermolecular

Os modelos de transporte de carga discutidos até aqui não possuem a previsão de um componente importante quando se trata de materiais orgânicos, o acoplamento elétron-fônon não-local (acoplamento de Peierls). Este acoplamento corresponde à modulação da integral de *hopping* desencadeada por fônons.

A interação entre o modelo de banda simples e o modelo de *hopping* foi observada pela primeira vez em cristais de naftaleno e os dados experimentais com baixa temperatura foram atribuídos ao modelo de Holstein, que faz com que as bandas fiquem mais estreitas (76, 77, 132, 133). O modelo de Holstein leva em consideração apenas o acoplamento elétron-fônon local que atua exclusivamente na excitação eletrônica do sítio. Considerando os acoplamentos elétron-fônon não-locais, chega-se a modelos, como o SSH (57), em que as vibrações inter-sítios são consideradas e foram investigadas por muitos autores (134, 135, 136, 137, 138, 139, 140).

O acoplamento elétron-fônon intermolecular não pode ser tratado com as técnicas e aproximações já mencionadas anteriormente, uma vez que o modelo de pólaron e o modelo de banda simples são úteis desde que a carga seja delocalizada no material. Porém isso não ocorre na presença de desordens térmicas que produzem localização do portador de carga. Também, se o acoplamento intermolecular médio for maior que ambos os acoplamentos locais e não-locais, a teoria de *hopping* não é útil. No entanto, é possível estudar a dinâmica do portador de carga usando um modelo simplificado do sistema. O hamiltoniano total que considera interações intra (local) e intermolecular (não-local) para um sistema unidimensional com N moléculas (cada molécula representa um sítio único) pode ser expresso como

$$H = H_{\text{elet, intra}} + H_{\text{elet, inter}} + H_{\text{rede, intra}} + H_{\text{rede, inter}}, \quad (2.13)$$

onde $H_{\text{elet, intra}}$ são os termos diagonais de H , devido ao modelo de Holstein com as considerações de desordem adicionadas, sendo definido como

$$H_{\text{elet, intra}} = \sum_{n=1}^N (\varepsilon_n + \alpha_1 u_n) \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_n \quad (2.14)$$

e os termos não-diagonais (SSH) dados por

$$H_{\text{elet, inter}} = - \sum_{n=1}^N \left(J_0 + \alpha_2 (v_{n+1} - v_n) \right) \left(\hat{c}_{n+1}^\dagger \hat{c}_n + \hat{c}_n^\dagger \hat{c}_{n+1} \right), \quad (2.15)$$

onde u_n e v_n são os deslocamentos intra e intermoleculares, respectivamente. ε_n é a energia local do sítio, sujeita a desordem (para um sistema bem ordenado, tem-se $\varepsilon_n = 0$), α_1 denota a força do acoplamento entre um único fônon e a estrutura

eletrônica do sistema, J_0 é a integral de transferência (assumida como igual em todos os sítios da rede) e α_2 é o acoplamento elétron-fônon intermolecularar.

Para a descrição da rede no tratamento semiclássico adotado neste trabalho, o sistema de fônons é dividido em dois osciladores harmônicos, um para as vibrações intra e outro para vibrações intermoleculares, que são definidos como

$$H_{\text{rede, intra}} = \frac{1}{2}K_1 \sum_{n=1}^N u_n^2 + \frac{1}{2}M_1 \sum_{n=1}^N \dot{u}_n^2 \quad (2.16)$$

e

$$H_{\text{rede, inter}} = \frac{1}{2}K_2 \sum_{n=1}^N v_n^2 + \frac{1}{2}M_2 \sum_{n=1}^N \dot{v}_n^2, \quad (2.17)$$

sendo K_1 e K_2 as constantes de força e também M_1 e M_2 as massas referentes aos osciladores intra e intermoleculares, respectivamente.

A força para que o portador de carga se mova no sistema é dada por um campo elétrico externo, assumido como estático, que é introduzido no sistema por um potencial vetor definido por $A_x = -cE_0t$, onde c é a velocidade da luz, E_0 é a força do campo elétrico e t é o tempo. O efeito do campo elétrico é incluído por um fator de fase, na integral de transferência, que fica definida como

$$J_{n+1,n} = \left(J_0 - \alpha_2 (v_{n+1} - v_n) \right) \exp(i\gamma A_x(t)), \quad (2.18)$$

onde $\gamma = ea/\hbar c$, e é a carga do elétron e a é o parâmetro de rede (141).

2.3.1 Dinâmica do Portador de Carga no de Holstein-Peierls

A dinâmica do portador de carga no sistema que se desloca sob a influência de um campo elétrico em um regime quântico não-relativístico é dado pela Equação de Schrödinger dependente do tempo

$$i\hbar \frac{\partial \Psi(t)}{\partial t} = \hat{H}_{\text{elet}} \Psi(t). \quad (2.19)$$

É importante ressaltar que o objetivo aqui é estudar o comportamento dinâmico de todo o sistema, que exige a solução da Equação de Schrödinger dependente do tempo, bem como as implicações dadas pelo movimento da rede onde, pelo tratamento clássico, a força que atua sobre uma partícula é a derivada negativa da energia total em relação a sua posição, que é dado na expressão

$$M\ddot{r}_n = -\nabla_{r_n} E_{\text{tot}}. \quad (2.20)$$

A energia total do sistema é dado por

$$E_{\text{tot}} = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (2.21)$$

onde $|\Psi\rangle$ é a função de onda total do sistema, consistindo de todas as funções de ondas dos orbitais moleculares ψ_k .

Para um sistema unidimensional descrito pelo Hamiltoniano dado na Equação 2.13, as Equações de Movimento de Newton para as vibrações intra e intermoleculares são dadas por

$$M_1 \ddot{u}_n = -K_1 u_n - \alpha_1 \rho_{n,n}(t) \quad (2.22)$$

e

$$M_2 \ddot{v}_n = -K_2 (2v_n - v_{n+1} - v_{n-1}) - 2\alpha \exp(i\gamma A_x(t)) (\rho_{n,n-1}(t) - \rho_{n+1,n}(t)), \quad (2.23)$$

respectivamente. Nessas equações, ρ é a matriz de densidade e seus elementos são dados pela aproximação de campo médio, definidos por

$$\rho_{n,m}(t) = \sum_k \Psi_{nk}(t) \Psi_{mk}^*(t). \quad (2.24)$$

3 Metodologia

O modelo de Holstein para a dinâmica de pólarons em cristais moleculares é, certamente, muito útil para descrever o transporte de carga em materiais orgânicos (76, 77). Porém esse modelo considera apenas o acoplamento elétron-fônon local (intramolecular), portanto, a fim de desenvolver esta metodologia e aprimorá-la para a descrição adequada dos cristais moleculares que, como já foi discutido anteriormente, possui dois graus de liberdade para vibração, um intra e outro intermolecular, é importante acrescentar o modo vibracional não-local, ou seja, o acoplamento elétron-fônon intermolecular, também chamado de acoplamento de Peierls (134, 135).

Neste capítulo serão apresentados alguns cálculos realizados com o Hamiltoniano dado na Equação 2.13 para sistemas uni e bidimensionais, descrevendo a estabilidade e dinâmica de pólarons em cristais moleculares e, também, a influência de alguns fatores como anisotropia, desordem e temperatura. Isso é feito aqui com o intuito de familiarizar o leitor com a maneira que os resultados são apresentados, no Capítulo 4.

3.1 Modelos de Sistema

Originalmente, o modelo de Holstein foi usado para descrever sistemas unidimensionais (76, 77). Posteriormente, foram estudados as características de pólarons em sistemas bidimensionais (142, 143). Neste trabalho foram investigadas as propriedades estáticas e dinâmicas de pólarons em sistemas uni e bidimensionais. As características desses modelos de sistema são apresentados nesta seção.

3.1.1 Cadeia Molecular Unidimensional

A cadeia molecular unidimensional é geralmente usada para representar “pilhas” de moléculas (112). A Figura 13 representa uma cadeia molecular unidimensional, onde os u_j 's e os v_j 's representam os deslocamento intra e intermoleculares do sítio j , respectivamente. No caso de cristais moleculares, cada sítio da rede representa uma molécula do cristal. Esquemáticamente, as moléculas são representadas por círculos. As molas representam os modos vibracionais intra (compressão e expansão da molécula na presença de carga) e intermoleculares (deslocamento da molécula no sistema de acordo com a presença de carga). Por fim, as setas representam movimentos da cadeia dada a presença de carga no sistema.

A Figura 14, em sua parte superior, mostra a cadeia em seu estado fundamental

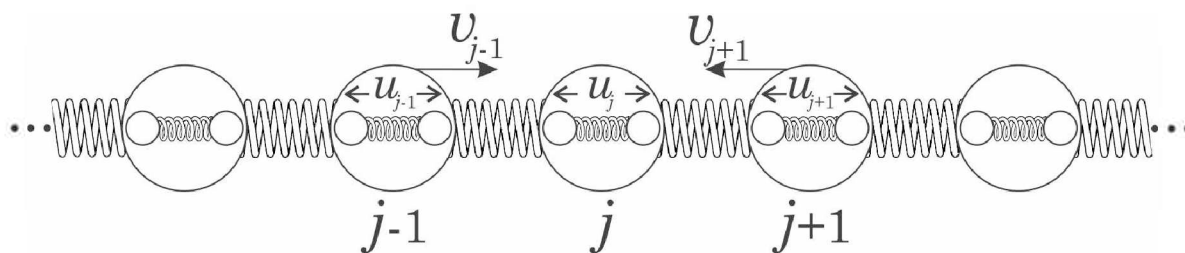


Figura 13 – Representação esquemática do modelo unidimensional de Holstein-Peierls.

neutro. Na parte inferior da figura, é ilustrado a mesma cadeia, porém com a presença de carga adicional no sítio j . No caso carregado, são ilustrados os deslocamento intra e intermoleculares, u_j e v_j , respectivamente. A presença de carga causa uma compressão da molécula onde o excesso de carga se encontra e, também, a polarização da rede neste local acarreta em um deslocamento das moléculas vizinhas. No caso da dinâmica, após a passagem do pólaron por um determinado sítio da rede, as moléculas voltam para suas posições de equilíbrio originais.

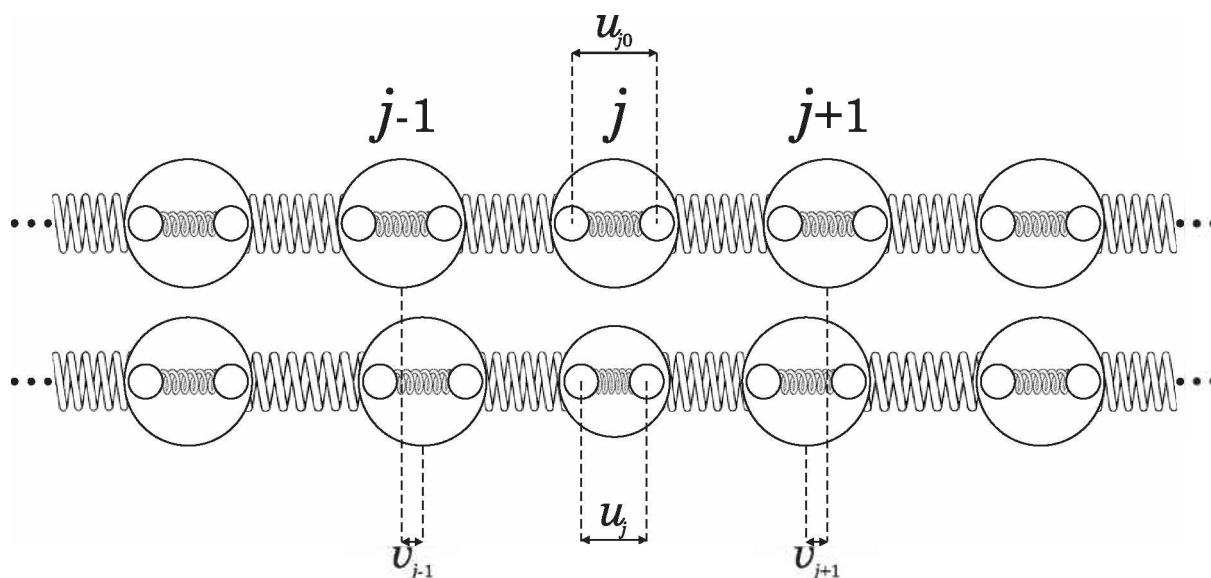


Figura 14 – Representação dos deslocamentos intra (u_j) e intermoleculares (v_j) em uma cadeia molecular com presença de carga adicional.

3.1.2 Rede Molecular Bidimensional

No intuito de melhorar as aproximações realizadas até aqui, objetivando tratar sistemas mais realistas, é possível fazer extensão ao modelo de Holstein-Peierls, que foi explorado até este momento apenas em uma dimensão, para um sistema bidimensional. Sabe-se que cristais moleculares exibem um *overlap* eletrônico forte dentro do plano, sendo que o *overlap* entre os planos (camadas) é consideravelmente menor, portanto o

tratamento bidimensional se mostra suficiente para descrever o transporte de carga nestes materiais.

De acordo com este modelo, cada sítio molecular do sistema é representado por dois índices (i, j) , onde i representa a direção y e j representa a direção x , se assemelhando com a notação usual de matrizes. Assim, os deslocamentos intra e intermoleculares também possuem dois índices que os representam, sendo $u_{i,j}$ o deslocamento intramolecular e $v_{i,j}^x$ e $v_{i,j}^y$ os deslocamentos intermoleculares nas direções x e y , respectivamente. A Figura 15 representa esquematicamente o modelo bidimensional, juntamente com deformações na presença de carga adicional, de maneira semelhante ao apresentado na Figura 13.

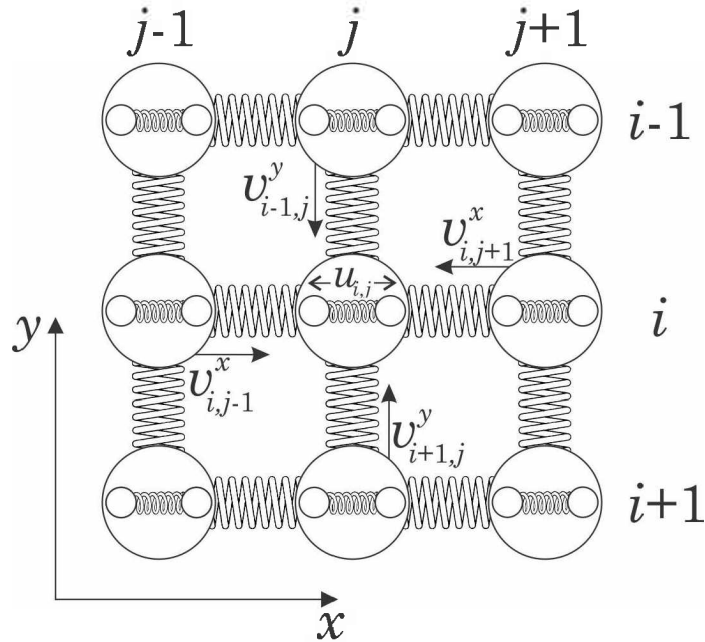


Figura 15 – Representação esquemática do modelo bidimensional de Holstein-Peierls.

O Hamiltoniano total é escrito de maneira similar ao caso unidimensional, tendo como diferença apenas o incremento dos termos dados pelo grau de liberdade adicionado, a direção y . Assim, as diferenças se encontram nas contribuições eletrônicas e de rede, tanto intra como intermoleculares, de modo que o Hamiltoniano total é exatamente igual ao apresentado na Equação 2.13, e as suas contribuições eletrônicas dadas por

$$H_{\text{elet, intra}} = \sum_{i,j} (\epsilon_{i,j} + \alpha_1 u_{i,j}) \hat{c}_{i,j}^\dagger \hat{c}_{i,j}, \quad (3.1)$$

e

$$H_{\text{elet, inter}} = \sum_{i,j} \left(J_{i,j+1; i,j}^x \hat{c}_{i,j+1}^\dagger \hat{c}_{i,j} + \text{H.C.} \right) + \sum_{i,j} \left(J_{i-1,j; i,j}^y \hat{c}_{i-1,j}^\dagger \hat{c}_{i,j} + \text{H.C.} \right) \quad (3.2)$$

onde

$$J_{i,j+1; i,j}^x = J_0^x - \alpha_2 (v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x) \exp(i\gamma A_x(t)) \quad (3.3)$$

e

$$J_{i-1,j; i,j}^y = J_0^y - \alpha_2 \left(v_{i-1,j}^y - v_{i,j}^y \right) \exp(i\gamma A_y(t)). \quad (3.4)$$

Os parâmetros aqui presentes são definidos da mesma maneira utilizada para o caso unidimensional, exceto pelo potencial vetor que é diferente nas direções x e y , sendo definidos por $A_x = -cE_0(\cos \theta)t$ e $A_y = -cE_0(\sin \theta)t$, onde θ é a inclinação do campo elétrico.

As contribuições da rede para o Hamiltoniano são dadas por

$$H_{\text{rede, intra}} = \frac{1}{2}K_1 \sum_{i,j} (u_{i,j})^2 + \frac{1}{2}M_1 (\dot{u}_{i,j})^2 \quad (3.5)$$

e

$$\begin{aligned} H_{\text{rede, inter}} = & \frac{1}{2}K_2 \sum_{i,j} \left(v_{i+1,j}^x - v_{i,j}^x \right)^2 \\ & + \frac{1}{2}K_2 \sum_{i,j} \left(v_{i,j+1}^y - v_{i,j}^y \right)^2 \\ & + \frac{1}{2}M_2 \sum_{i,j} \left(\left(\dot{v}_{i,j}^x \right)^2 + \left(\dot{v}_{i,j}^y \right)^2 \right), \end{aligned} \quad (3.6)$$

onde foram incluídos os termos do grau de liberdade vertical adicionado.

Em relação as Equações de Movimento de Newton, tem-se no âmbito intramolecular que

$$M_1 \ddot{u}_{i,j}(t) = -K_1 u_{i,j}(t) - \alpha_1 \rho_{i,j; i,j}(t) \quad (3.7)$$

e para os graus de liberdade intermoleculares na direção x e y tem-se as equações

$$\begin{aligned} M_2 \ddot{v}_{i,j}^x(t) = & -K_2 \left(2v_{i,j}^x(t) - v_{i,j+1}^x(t) - v_{i,j-1}^x(t) \right) \\ & - \alpha_2 \exp(-i\gamma A_x(t)) (\rho_{i,j; i,j-1}(t) - \rho_{i,j+1; i,j}(t)) \\ & - \alpha_2 \exp(i\gamma A_x(t)) (\rho_{i,j-1; i,j}(t) - \rho_{i,j; i,j+1}(t)) \end{aligned} \quad (3.8)$$

e

$$\begin{aligned} M_2 \ddot{v}_{i,j}^y(t) = & -K_2 \left(2v_{i,j}^y(t) - v_{i-1,j}^y(t) - v_{i+1,j}^y(t) \right) \\ & - \alpha_2 \exp(-i\gamma A_y(t)) (\rho_{i,j; i+1,j}(t) - \rho_{i-1,j; i,j}(t)) \\ & - \alpha_2 \exp(i\gamma A_y(t)) (\rho_{i+1,j; i,j}(t) - \rho_{i,j; i-1,j}(t)), \end{aligned} \quad (3.9)$$

respectivamente.

3.2 Otimização da Geometria e Estabilidade do Pólaron

Nos cálculos realizados para este trabalho, que se concentram principalmente em sistemas moleculares bidimensionais, a geometria inicial é otimizada usando o

Algoritmo RPROP, do inglês *Resilient backPROPagation*, que foi criado em 1992 por Martin Riedmiller e Heinrich Braun (144). A formação de pólarons possui uma energia própria característica do portador de carga, a energia de formação de pólarons (PFE, do inglês *Polaron Formation Energy*), E_p é dada pela diferença entre a energia do estado fundamental neutro do sistema com as moléculas em suas geometrias e posições de equilíbrio na rede e a energia do sistema em sua nova configuração relaxada com as moléculas em suas novas geometrias e posições de equilíbrio quando um excesso de carga é introduzido no sistema. A energia do estado fundamental da estrutura neutra no modelo descrito acima é dada por ΔJ , onde J é o valor da integral de transferência e Δ é a dimensionalidade do sistema (145). Nos cálculos deste trabalho, a energia total do sistema carregado, E_p^\pm , é obtida através do Algoritmo RPROP, para um buraco (+) ou elétron (-) adicional. Em uma rede bidimensional, tem-se

$$E_p = 2 (J_0^x + J_0^y) - E_p^\pm. \quad (3.10)$$

Para o polaron ser estável, E_p deve ser negativo ($E_p < 0$) se a integral de transferência for positiva ($J_0^{x,y} > 0$). No modelo puro de Holstein, tem-se que o polaron é definido a partir do estado fundamental da rede com uma carga adicional. Neste caso, as soluções podem cobrir uma transição contínua de um polaron concentrado ($E_p \gg J$, onde o polaron está localizado essencialmente em uma única molécula) para um polaron estendido ($E_p \sim J$, onde o polaron se estende por outros sítios vizinhos) (142, 76, 77). No que diz respeito a inter-relação entre os acoplamentos elétron-fônon intra e intermoleculares, sua presença acarreta em um polaron menos localizado, porém mais estável (105). Assim, pode-se concluir que as interações elétron-rede intra e intermoleculares desempenham importante papel na estabilidade do polaron.

Outra medida muito importante no âmbito do entendimento sobre a estabilidade do polaron na rede cristalina é chamado de razão de participação inversa (IPR, do inglês *Inverse Participation Ratio*) em relação a densidade de carga, que é dado pela expressão

$$\text{IPR} = \frac{\sum_{i,j} |\psi_{i,j}|^4}{\left(\sum_{i,j} |\psi_{i,j}|^2 \right)^2}. \quad (3.11)$$

Quando $0 \leq \text{IPR} < 0.2$ tem-se que o excesso de carga está delocalizado na rede (não há formação de polaron), quando $0.2 \leq \text{IPR} < 0.4$ tem-se uma solução de polaron metaestável, onde há concentração de carga, porém esta se espalha por muitos sítios da rede e é instável na presença de campo elétrico externo. Uma vez que $0.4 \leq \text{IPR} < 0.8$, tem-se um polaron estendido, onde a carga se concentra essencialmente em cinco moléculas, uma central e quatro vizinhas (no caso bidimensional) e por fim, se $0.8 \leq$

$IPR \leq 1.0$ se tem um pólaron concentrado, ou pólaron de Holstein, onde a carga se concentra essencialmente em uma única molécula da rede.

A Figura 16 mostra a densidade de carga molecular de uma rede 20×20 no estado fundamental carregado, onde a solução é um pólaron estendido bidimensional. Como pode ser visualizado, a maior porção da carga é centrada em uma molécula particular, contendo o restante da carga distribuída essencialmente nas quatro primeiras vizinhas, isso pode ser melhor observado na Figura 17, que consiste em uma visualização superior da rede cristalina. Os pólarons estendidos obtidos aqui têm uma energia de formação na faixa de 30 a 100 meV, estando de acordo com valores de energia de formação já relatadas para Pentaceno e Rubreno, 55 meV (146) e 78 meV (147), respectivamente. O caso apresentado e exposto nas Figuras 16 e 17 possui $E_p = 40$ meV e $IPR = 0.69$.

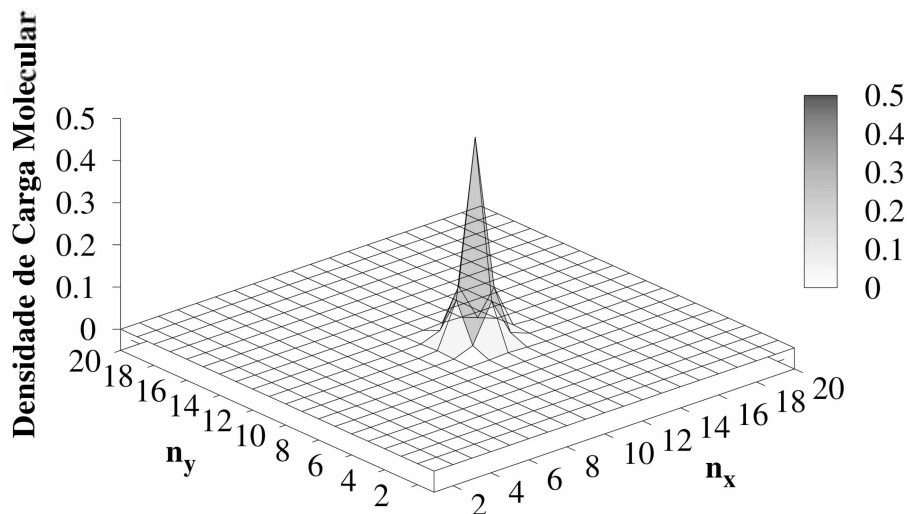


Figura 16 – Densidade de carga molecular no estado fundamental de um modelo de pólaron bidimensional 20×20 no modelo de Holstein-Peierls utilizando o Algoritmo RPROP. n_x e n_y são o número de sítios do sistema, na direção x e y , respectivamente.

A Figura 18 mostra os deslocamentos intramoleculares, $u_{i,j}$, e a Figura 19, por sua vez, apresenta os comprimentos de ligação intermoleculares nas direções x , $v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x$ (painel (a)), e y , $v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y$ (painel (b)). Ambas as deformações de rede estão relacionadas a presença de carga adicional e parâmetros utilizados para obtenção da densidade de carga molecular apresentada nas Figuras 16 e 17. Na Figura 18, tem-se as distorções intramoleculares, $u_{i,j}$. Nessa figura observa-se relativa semelhança com a distribuição da densidade de carga molecular (apresentada nas Figuras 16 e 17), porém com sinal negativo, que representa uma compressão da molécula na presença de carga, de modo que, onde há maior densidade de carga molecular, maior é a compressão da molécula.

Na Figura 19 tem-se os comprimentos de ligação intermoleculares nas direções x

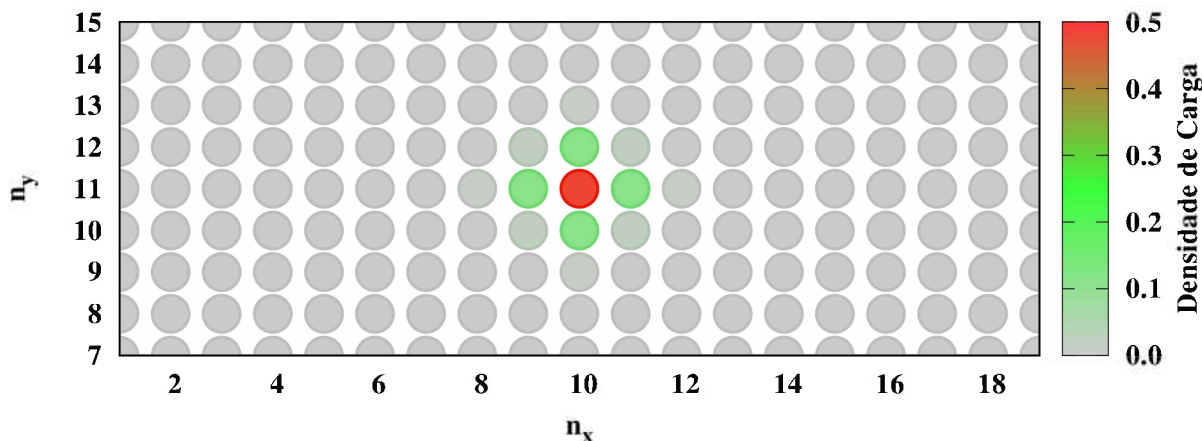


Figura 17 – Visualização superior da distribuição da densidade de carga molecular no estado fundamental carregado. A solução é um pólaron bidimensional.

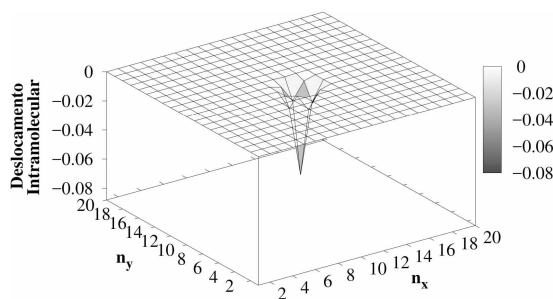


Figura 18 – Deslocamentos intramoleculares, u 's, em um sistema carregado. n_x e n_y são o número de sítios nas direções x e y , respectivamente.

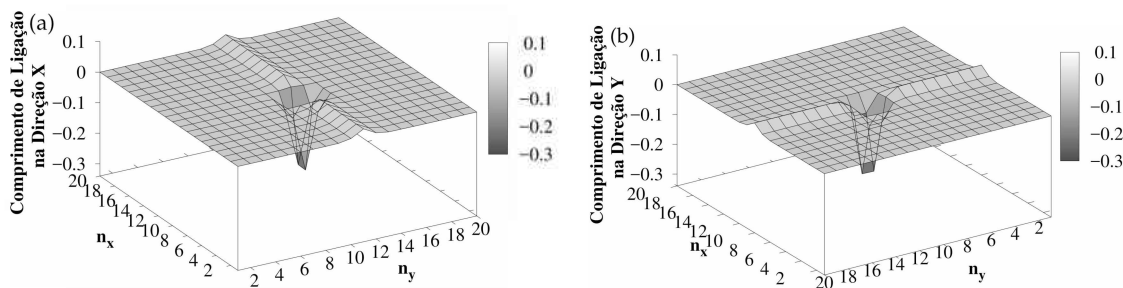


Figura 19 – Comprimentos de ligação intermolecular na presença de carga para as direções (a) x , $v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x$ e (b) y , $v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y$, respectivamente. n_x e n_y são o número de sítios nas direções x e y , respectivamente.

e y . Nota-se que os comprimentos de ligação são negativos nos sítios onde se concentra a maior porção de carga molecular, devido as moléculas se aproximarem na presença de carga, enquanto que os comprimentos de ligação são positivos em sítios distantes do centro de carga molecular, onde as moléculas se afastam devido à aproximação dos sítios próximos ao centro de carga. As distorções intramoleculares e os comprimentos de ligação intermoleculares são dados em Å. Outra maneira de se representar as distorções intra-sítios e os comprimentos de ligação é apresentado na Figura 17, com

uma visão superior do sistema carregado.

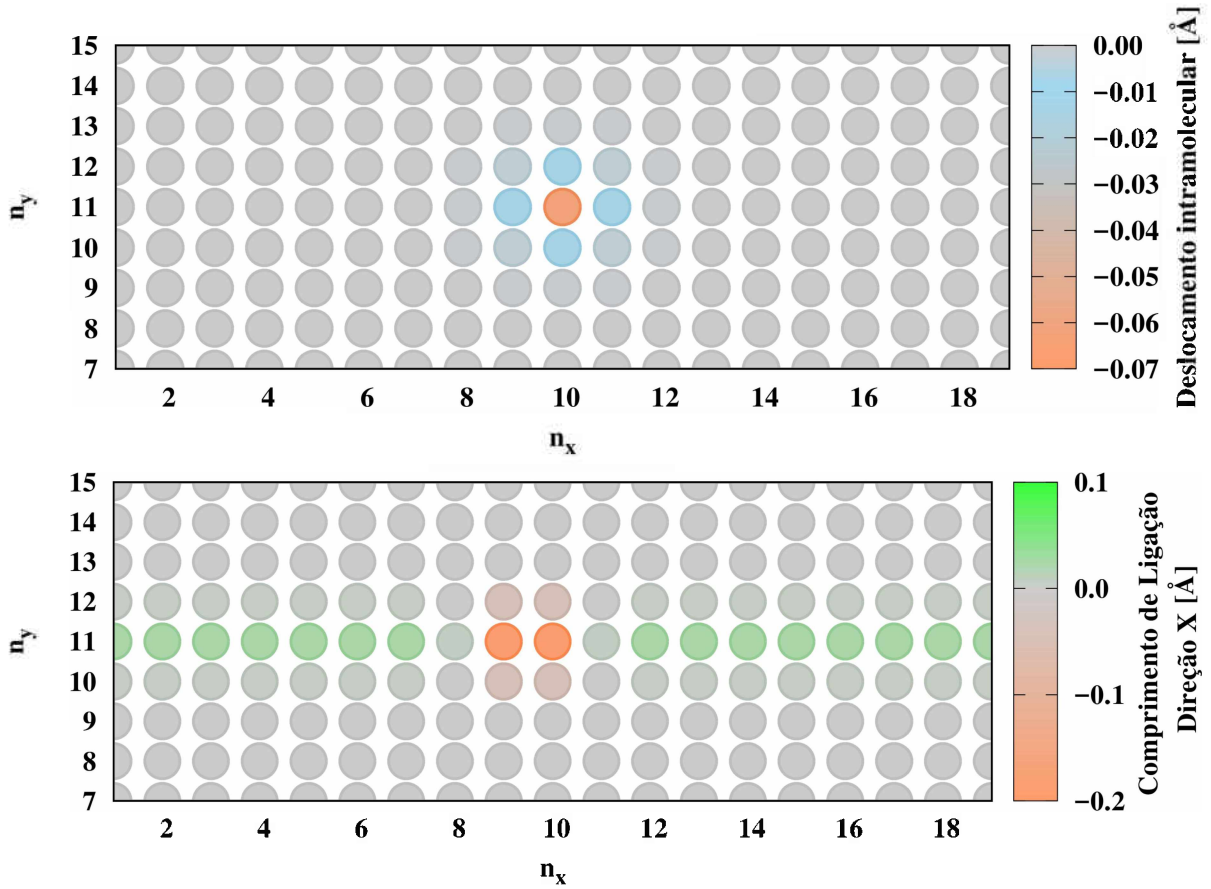


Figura 20 – Visão superior das deformações de rede no estado fundamental carregado de um modelo de pólaron bidimensional. Na parte superior tem-se as distorções intramoleculares, $u_{i,j}$. Na parte inferior são mostrados os comprimentos de ligação intermoleculares na direção x , $v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x$. Os comprimentos de ligação intermoleculares na direção y , $v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y$ são análogos aos comprimentos de ligação na direção x , como visto na Figura 19(b).

3.3 Dinâmica de Pólarons

Para determinar a dinâmica de pólarons no sistema, são necessárias as resoluções das Equações Diferenciais 3.7, 3.8 e 3.9 e também a Equação de Schrödinger dependente do tempo (Eq. 2.19). Para realização desta tarefa, neste trabalho optou-se pela utilização de um integrador BBK (148, 149), método também chamado de *half a kick*. O uso deste método se torna interessante uma vez que trás consigo a possibilidade do cálculo da dinâmica levando em consideração os efeitos de temperatura no sistema.

Neste trabalho, os efeitos de temperatura são simulados ao se adicionar forças térmicas aleatórias $\zeta_n(t)$ (150, 151, 152), com valor médio nulo, $\langle \zeta_n(t) \rangle = 0$ e variância intramolecular $\langle \zeta_n^{\text{intra}}(t) \zeta_{n'}^{\text{intra}} \rangle = 2k_B T M_1 \lambda_1 \delta_{n,n'} \delta(t - t')$ e intermolecular

$\langle \zeta_n^{\text{inter}}(t) \zeta_{n'}^{\text{inter}}(t') \rangle = 2k_B T M_2 \lambda_2 \delta_{n,n'} \delta(t - t')$ para o caso unidimensional, e as variâncias intramolecular $\langle \zeta_{i,j}^{\text{intra}}(t) \zeta_{i',j'}^{\text{intra}}(t') \rangle = 2k_B T M_1 \lambda_1 \delta_{i,j;i',j'} \delta(t - t')$ e intermolecular $\langle \zeta_{i,j}^{\text{inter}}(t) \zeta_{i',j'}^{\text{inter}}(t') \rangle = 2k_B T M_2 \lambda_2 \delta_{i,j;i',j'} \delta(t - t')$, para a abordagem bidimensional. Essas forças térmicas aleatórias são inseridas nas Equações de Movimento de Newton (Equações 2.22 e 2.23 em 1D, e 3.7, 3.8 e 3.9 em 2D). Para que a temperatura seja constante no valor inicial, é necessário acrescentar os fatores de amortecimento λ_1 e λ_2 , intra e intermoleculares, respectivamente. Dessa forma, a dinâmica passa a ser descrita por

$$M_1 \ddot{u}_n = -K_1 u_n - \alpha_1 \rho_{n,n}(t) + \zeta_n^{\text{intra}}(t) \quad (3.12)$$

e

$$\begin{aligned} M_2 \ddot{v}_n &= -K_2 (2v_n - v_{n+1} - v_{n-1}) \\ &\quad - 2\alpha \exp(i\gamma A_x(t)) (\rho_{n,n-1}(t) - \rho_{n+1,n}(t)) \\ &\quad + \zeta_n^{\text{inter}}(t) \end{aligned} \quad (3.13)$$

no caso unidimensional e

$$M_1 \ddot{u}_{i,j}(t) = -K_1 u_{i,j}(t) - \alpha_1 \rho_{i,j;i,j}(t) + \zeta_{i,j}^{\text{intra}}(t) \quad (3.14)$$

e, também, os termos intermoleculares

$$\begin{aligned} M_2 \ddot{v}_{i,j}^x(t) &= -K_2 (2v_{i,j}^x(t) - v_{i,j+1}^x(t) - v_{i,j-1}^x(t)) \\ &\quad - \alpha_2 \exp(-i\gamma A_x(t)) (\rho_{i,j;i,j-1}(t) - \rho_{i,j+1;i,j}(t)) \\ &\quad - \alpha_2 \exp(i\gamma A_x(t)) (\rho_{i,j-1;i,j}(t) - \rho_{i,j;i,j+1}(t)) \\ &\quad + \zeta_{i,j}^{\text{inter},x}(t) \end{aligned} \quad (3.15)$$

e

$$\begin{aligned} M_2 \ddot{v}_{i,j}^y(t) &= -K_2 (2v_{i,j}^y(t) - v_{i-1,j}^y(t) - v_{i+1,j}^y(t)) \\ &\quad - \alpha_2 \exp(-i\gamma A_y(t)) (\rho_{i,j;i+1,j}(t) - \rho_{i-1,j;i,j}(t)) \\ &\quad - \alpha_2 \exp(i\gamma A_y(t)) (\rho_{i+1,j;i,j}(t) - \rho_{i,j;i-1,j}(t)) \\ &\quad + \zeta_{i,j}^{\text{inter},y}(t) \end{aligned} \quad (3.16)$$

para o caso bidimensional. Assim, essas equações deixam de ser equações diferenciais comuns, se tornando equações diferenciais estocásticas, onde método BBK (ou *half a kick*) é usado para se obter as soluções.

Para simplificar a explicação do método BBK, a partir daqui os deslocamentos intra e intermoleculares, $u_{i,j}$ e $v_{i,j;i',j'}$, respectivamente, serão representados apenas pela variável geral X . Assim, \dot{X} e \ddot{X} representarão, respectivamente, as velocidades e acelerações. Os índices (i,j) serão removidos e as variáveis gerais λ e M representarão

qualquer dos termos de amortecimento e das massas inter ou intramoleculares, λ_1 e λ_2 , M_1 e M_2 , respectivamente. A partir disso, tem-se que o Algoritmo BBK é dado por

half a kick

$$\dot{X}_{n+\frac{1}{2}} = \left(1 - \frac{1}{2}\lambda\Delta t\right) \dot{X}_n + \frac{1}{2}M^{-1}\Delta t (F_n + \zeta_n) \quad (3.17)$$

drift

$$X_{n+1} = X_n + \Delta t \dot{X}_{n+\frac{1}{2}} \quad (3.18)$$

half a kick

$$\dot{X}_{n+1} = \frac{\dot{X}_{n+\frac{1}{2}} + \frac{1}{2}M^{-1}\Delta t (F_{n+1} + \zeta_{n+1})}{\left(1 + \frac{1}{2}\lambda\Delta t\right)} \quad (3.19)$$

onde

$$\zeta_n = \sqrt{\frac{2\lambda k_B T M}{\Delta t}} Z_n. \quad (3.20)$$

Z_n é o vetor de números aleatórios Gaussianos independentes, de média zero, e variância um. n é o passo de tempo Δt , de modo que $t \rightarrow t + \Delta t$ acontece quando $n \rightarrow n + 1$, portanto quando $n \rightarrow n + 1/2$ tem-se que $t \rightarrow t + \Delta t/2$. F_n é qualquer das Equações de Movimento intra ou intermoleculares, dadas em 3.12 e 3.13 ou 3.14, 3.15 e 3.16.

Além da parte da rede, a evolução no tempo para a função de onda pode ser obtida usando a Equação de Schrödinger dependente do tempo, Equação 2.19. A solução da Equação de Schrödinger dependente do tempo em cada instante pode ser expressa como

$$\psi(n, t + \Delta t) = \sum_l \left(\sum_m \phi_l^*(m) \psi(m, t) \right) \exp\left(\frac{-i\varepsilon_l \Delta t}{\hbar}\right) \phi_l(n) \quad (3.21)$$

onde $\phi_l(m)$ e ε_l são as autofunções e os autovalores instantâneos da parte eletrônica do Hamiltoniano, H_{elet} , no tempo t (153).

Na Figura 21 é apresentado a forma com a qual será discutida a dinâmica de pólarons em cristais moleculares orgânicos. Os cálculos foram realizados para uma rede bidimensional 20×20 . Aqui é considerada uma aproximação adiabática onde um único auto-estado é assumido como a função de onda, o LUMO mais baixo do Hamiltoniano total (Equação 2.13), sendo a evolução deste auto-estado apresentada e descrita nos resultados. Dessa maneira, a carga associada ao pólaron permanece no mesmo estado durante o transporte e somente o auto-estado muda sua posição no tempo.

Depois que o campo elétrico é aplicado, é necessário aproximadamente 500 fs para que a carga comece a se mover, a partir de então ela se move a uma velocidade

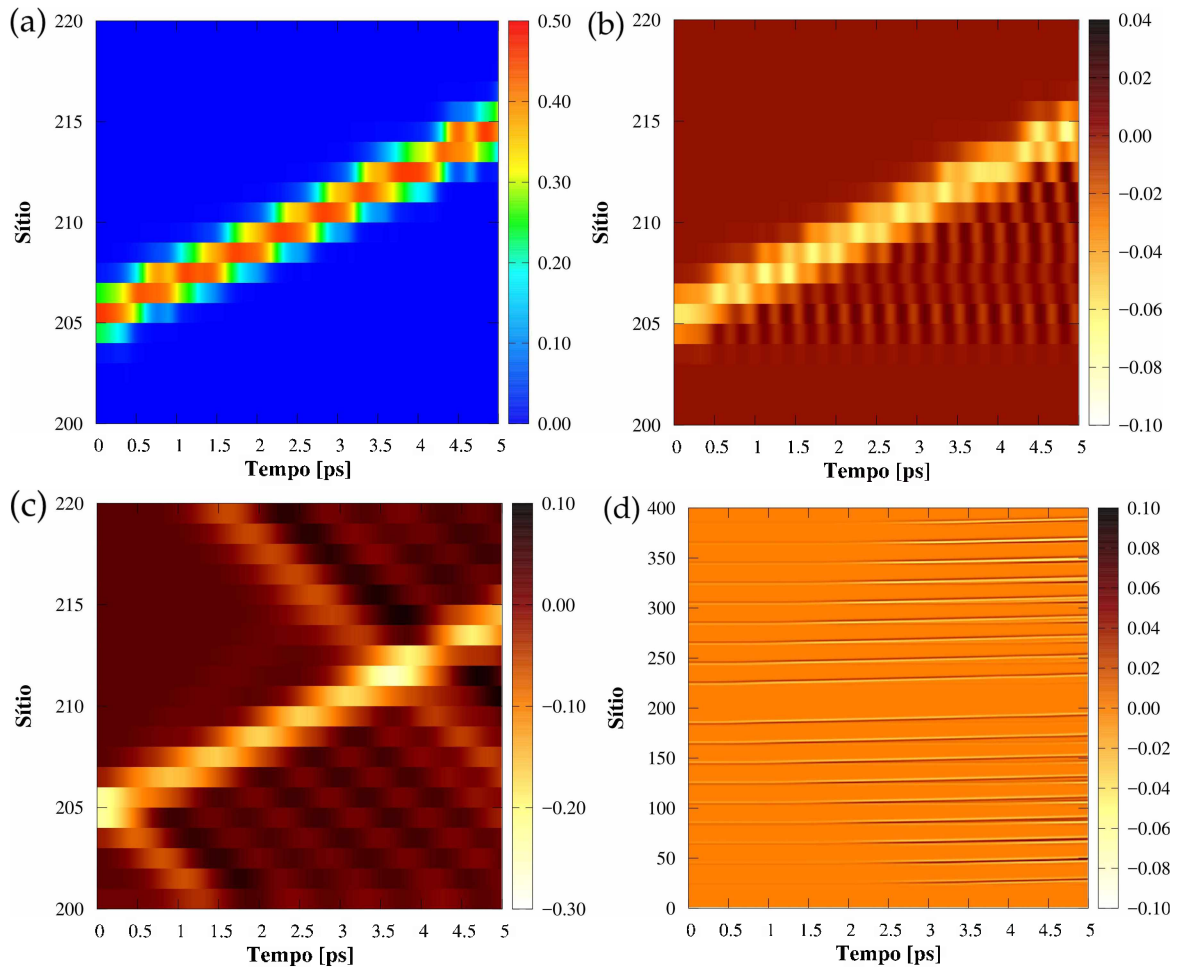


Figura 21 – Dinâmica de Pólarons em um sistema bidimensional com 400 moléculas (20 × 20). (a) Dinâmica da densidade de carga molecular, (b) deslocamentos intramoleculares $u_{i,j}$, (c) comprimentos de ligação intermolecular na direção x , $v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x$ e (d) comprimento de ligação intermolecular na direção y , $v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y$.

constante e aproximada de 7 Å/ps. Essa velocidade é calculada a partir da quantidade de sítios percorridos pela densidade de carga molecular, na Figura 21(a), durante o tempo de simulação. A Figura 21(b) mostra as distorções intramoleculares variando com o tempo e a passagem da densidade de carga pelos sítios. Interessante notar que a maior deformação intramolecular acompanha a densidade de carga, sendo que o sítio é deformado na presença da carga, e após sua passagem, o sítio volta ao seu estado de equilíbrio, porém apresentando pequenas vibrações. Já na Figura 21(c) tem-se os comprimentos de ligação intermoleculares dos sítios, na direção x , $v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x$. Pode-se observar, que assim como os deslocamentos intramoleculares, as maiores alterações dos comprimentos de ligação na direção x aparecem no mesmo local onde se encontra a maior concentração de densidade de carga molecular, voltando a sua posição de equilíbrio após a passagem da carga. Também é importante ressaltar que após o pólaron saltar de um sítio para outro na rede, um fônon é emitido na direção

contrária, como se encontra descrito na Figura 21(c). Por fim, a Figura 21(d) mostra os comprimentos de ligação intermolecular na direção y , $\sigma_{i+1,j}^y - \sigma_{i,j}^y$. Note que a o comprimento de ligação é consideravelmente menor em relação a direção x , onde se encontra a carga, porém assim como as outras, a alteração dos comprimentos de ligação acompanham a carga molecular devido a geometria bidimensional do pólaron (Figura 17). Essas afirmações acerca dos deslocamentos e comprimentos de ligação estarem acompanhando a carga durante a dinâmica mostram que o modelo realmente exibe um pólaron móvel, com natureza de pólaron Holstein-Peierls. Os cálculos foram realizados assumindo-se condições de contorno periódicas, de modo que se quaisquer das excitações chegar à algum dos extremos da rede, essa excitação aparecerá no outro extremo, o que pode ser observado com os fônons emitidos a partir do salto do pólaron de uma molécula para outra, na Figura 21(c), onde após, aproximadamente, 3.5 ps de simulação, o pólaron coincide com os fônons que cruzaram a condição de contorno. As vibrações da rede (temperatura) estão desligadas para este caso.

De acordo com o Hamiltoniano total, a energia potencial é dado em duas partes, $H_{\text{rede, intra}}$ e $H_{\text{rede, inter}}$, uma intra e outro intermolecular, respectivamente. As vibrações locais, $u_{i,j}$'s, Figura 21(b), descritas em $H_{\text{rede, intra}}$ possuem comportamento oscilatório, com uma frequência dada por $\omega_1 = \sqrt{k_1/M_1}$. Além das vibrações intramoleculares, as distância intermoleculares formam fônons na rede, que se movem com velocidade aproximada a velocidade do pólaron, porém na direção oposta. Note que se o pólaron se encontra no sítio (i, j) , movendo-se na direção x , o comprimento de ligação das moléculas (i, j) e $(i, j + 1)$ será contraído, enquanto que o comprimento de ligação entre os sítios (i, j) e $(i, j - 1)$ será expandido, quando o pólaron passar do sítio $(i, j + 1)$ para o sítio $(i, j + 2)$ o mesmo processo irá se repetir e assim sucessivamente de acordo com o transporte, fazendo com que os comprimentos de ligação se alterem a partir de um comportamento oscilatório que segue o oscilador clássico massa-mola, com frequência $\omega_2 = \sqrt{k_2/M_2}$.

Para exemplificar a influência da temperatura no sistema, tem-se inicialmente uma rede unidimensional obtida pelo RPROP, com temperatura igual a 200 K, durante 20 ps de simulação e campo elétrico igual a zero.

As Figuras 22 e 23 mostram a dinâmica do pólaron em uma cadeia unidimensional, com 80 sítios, na presença de temperatura (flutuações de rede). A Figura 22 apresenta a dinâmica da densidade de carga molecular no tempo. Observa-se nessa figura que as flutuações no perfil da densidade de carga são fruto das oscilações dos sítios da rede devido a temperatura, de modo que mesmo a temperatura sendo implementada somente na parte de rede do sistema a carga sofre influência devido aos termos de acoplamento elétron-rede. A Figura 23 mostra os deslocamentos intramoleculares e os comprimentos de ligação intermoleculares. Nessa figura, observa-se que

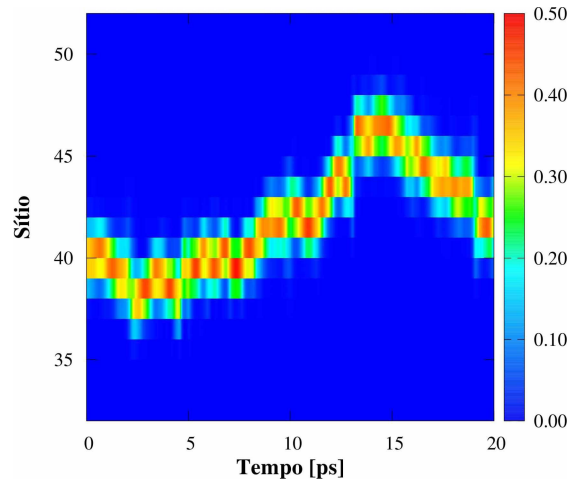


Figura 22 – Dinâmica da densidade de carga molecular em uma cadeia unidimensional com 80 moléculas. Simulação realizada na presença de temperatura, com $\lambda_1 = \lambda_2 = 5.0 \times 10^5$ (eV as)/Å e $T = 200$ K.

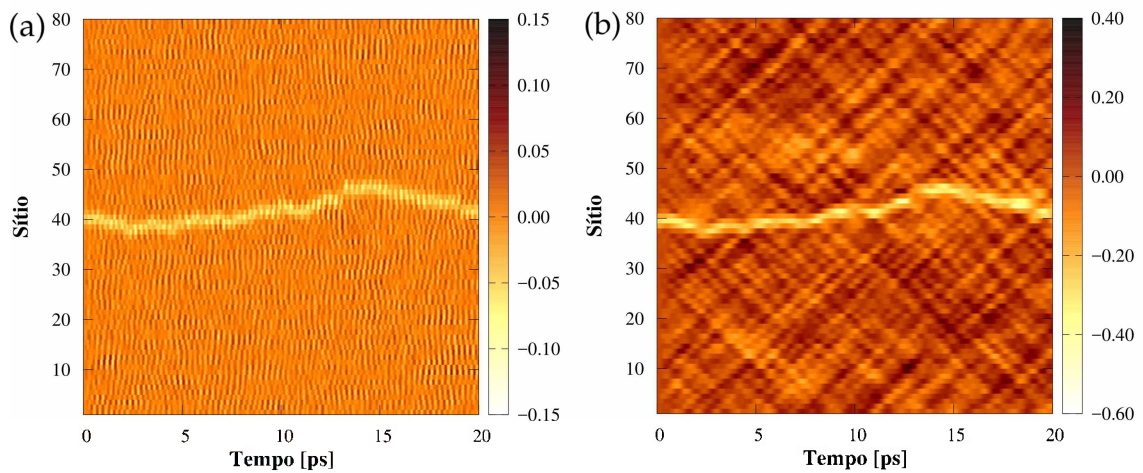


Figura 23 – Dinâmica de Pólarons em uma cadeia unidimensional com 80 moléculas. (a) Distorções intramoleculares, u_j , e (b) comprimentos de ligação intermoleculares, $v_{j+1} - v_j$. Simulação realizada na presença de temperatura, com $\lambda_1 = \lambda_2 = 5.0 \times 10^4$ (eV as)/Å e $T = 200$ K.

tanto os deslocamentos quanto os comprimentos de ligação acompanham a densidade de carga molecular durante a simulação, porém devido as flutuações da rede presentes em função da influência da temperatura, tem-se que todo o sistema se encontra em vibração. Para este caso, o campo elétrico é nulo, portanto o movimento do pólaron se dá apenas devido a essas flutuações da rede. Vale ressaltar ainda que a energia vibracional total da rede é dada por

$$\sum_j \frac{1}{2} (M_1 \dot{u}_j^2 + M_2 \dot{v}_j^2). \quad (3.22)$$

No equilíbrio térmico, a energia vibracional total é dada pela energia interna do sistema, ou seja $Nk_B T/2$, onde N é o número de graus de liberdade do sistema. Uma vez que a

temperatura aumente, as forças aleatórias também aumentarão e, conseqüentemente, a energia vibracional aumenta.

4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos a partir das simulações realizadas de acordo com a Metodologia apresentada no Capítulo 3.

4.1 Estabilidade de Pólarons

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos nas simulações realizadas para cristais de oligoacenos. As configurações de densidade de carga molecular juntamente com as deformações de rede e propriedades intrínsecas de cada sistema são apresentadas em uma abordagem estática, usando o Método RPROP.

4.1.1 Parâmetros

Os parâmetros utilizados nas simulações são de grande importância para que o modelo possa representar adequadamente os sistemas físicos de interesse. Desta forma, para a realização deste trabalho foram utilizados parâmetros com bases teórica e experimental, de acordo com a literatura. Os principais parâmetros que são alterados de acordo com o material que se deseja simular são as constantes de força, K_1 e K_2 , os acoplamentos elétron-fônons, α_1 e α_2 , e as massas, M_1 e M_2 , todos intra e intermoleculares, respectivamente. Também, as integrais de transferência, J_0^x e J_0^y , que correspondem as direções x e y , respectivamente, são os parâmetros eletrônicos que podem ser alterados de forma a representar diferentes sistemas. O conjunto de parâmetros não foi apresentado na Metodologia devido sua obtenção ser parte fundamental dos resultados, tomando como base características conhecidas dos materiais, como a energia de formação do pólaron e também a razão de participação inversa.

4.1.2 Simulação da Estabilidade de Pólarons (Artigo I)

Essencialmente, para a realização deste trabalho, foram utilizados dois conjuntos de parâmetros. Para uma primeira investigação, foram realizados cálculos com o intuito de entender como se dá a estabilidade de pólarons em cristais de oligoacenos. Foram utilizados o naftaleno, antraceno, pentaceno, tetraceno e rubreno como sistemas modelo. As Tabelas 1 e 2 mostram os parâmetros utilizados para os cálculos de estabilidade dos portadores de carga nestes sistemas. Note que a tabela não trás os valores dos parâmetros de Peierls, α_2 e K_2 . Estes foram variados no intervalo $0.0 \leq \alpha_2 \leq 2.0$ eV/Å e $1.0 \leq K_2 \leq 10.0$ eV/Å², sendo o incremento de α_1 igual a 0.1 eV/Å e o incremento de K_1 igual a 0.5 eV/Å², como pode ser observado na Figura 24(a), que exhibe o caso do cristal

Tabela 1 – Primeiro conjunto de parâmetros utilizados nas simulações. Massas intra e intermoleculares.

Sistema	M_1 [eV(as/Å) ²]	M_2 [eV(as/Å) ²]
Naftaleno	1.30×10^9	2.60×10^{10}
Antraceno	1.84×10^9	3.68×10^{10}
Tetraceno	2.36×10^9	4.72×10^{10}
Pentaceno	2.88×10^9	5.76×10^{10}
Rubreno	5.52×10^9	1.10×10^{11}

Tabela 2 – Primeiro conjunto de parâmetros utilizados nas simulações. Integrais de transferências e parâmetros intramoleculares de acoplamento elétron-fônon e constante de força.

Sistema	$J_0^{x,y}$ [meV]	α_1 [eV/Å]	K_1 [eV/Å ²]
Naftaleno	35.6	0.63	4.18
Antraceno	44.9	0.79	5.27
Tetraceno	69.5	1.22	8.16
Pentaceno	85.2	1.50	10.00
Rubreno	105	1.85	12.32

de pentaceno. Para os outros cristais, os resultados da E_p em função dos parâmetros de Peierls se mostraram qualitativamente semelhantes ao caso do pentaceno, por isso serão omitidos aqui. Desta maneira, a Figura 24(b) mostra a diferença quantitativa entre os valores para os diferentes sistemas.

É interessante mencionar que os valores das integrais de transferência foram utilizados com sucesso em outros estudos teóricos (105, 101, 131, 106, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160), enquanto que os valores de α_1 e K_1 foram obtidos com cálculos próprios, de modo que estes parâmetros fossem escolhidos a partir dos valores mínimos para se obter pólarons estáveis com características semelhantes as obtidas com os valores $\alpha_2 = 0.6$ eV/Å e $K_2 = 1.5$ eV/Å², no caso do pentaceno, que são valores bastante utilizados em modelagens de cristais orgânicos no âmbito do modelo de Holstein-Peierls (105, 101, 145, 106, 161).

Também é interessante mencionar que a massa do oscilador harmônico intermolecular é dada pelo dobro do mesmo termo no âmbito intramolecular, uma vez que consiste na interação entre dois sítios da rede, porém a sua ordem de grandeza também é alterada, tornando a massa ainda maior e, conseqüentemente, o sistema ficando mais rígido. A explicação para o aumento da massa intermolecular é o interesse em simular o empacotamento molecular que ocorre em cristais, pois mesmo sendo simulado um sistema bidimensional, o aumento das massas intermoleculares leva em consideração a interação do sistema com outras camadas moleculares.

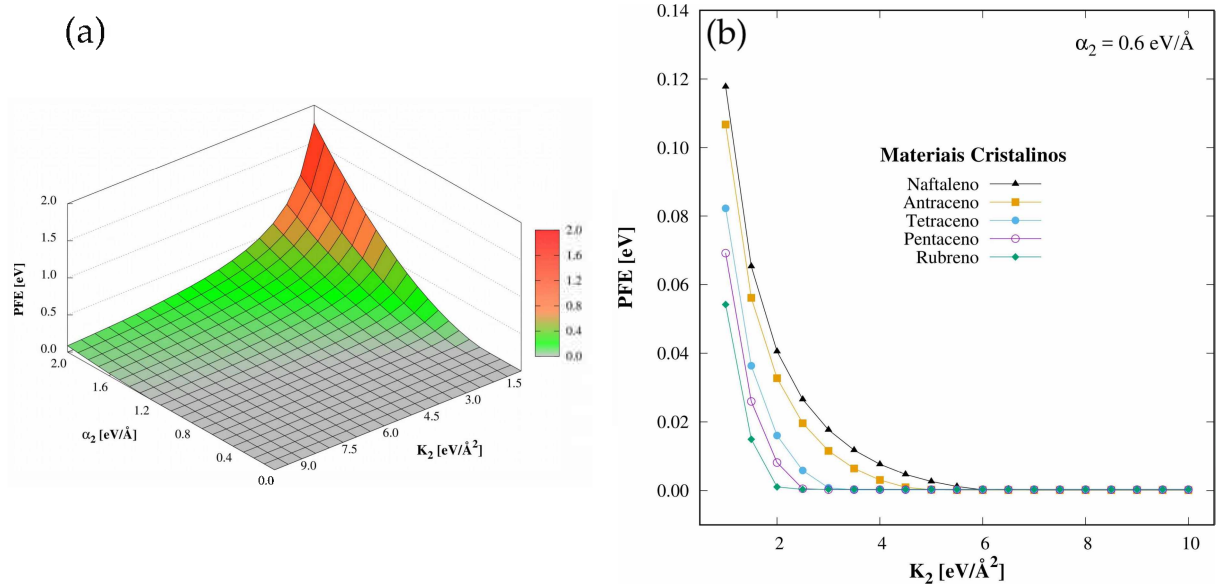


Figura 24 – E_p em função dos parâmetros (a) de Peierls para uma rede bidimensional de pentaceno e (b) em função do parâmetro de Peierls, K_2 , com $\alpha_2 = 0.6$ eV/Å, em redes bidimensionais de naftaleno, antraceno, tetraceno, pentaceno e rubreno. Todas com 400 sítios (20×20). Os parâmetros utilizados estão de acordo com as Tabelas 1 e 2.

A Figura 24(a) apresenta E_p em função dos parâmetros de Peierls, α_2 e K_2 para o cristal de pentaceno. Vale ressaltar que a interação entre E_p e os parâmetros de Peierls apresenta, qualitativamente, a mesma tendência para os outros sistemas (naftaleno, antraceno, tetraceno e rubreno), ou seja, E_p aumenta substancialmente para valores pequenos de K_2 e valores altos de α_2 . Ainda a partir da Figura 24(a), nota-se que existem três regiões bem definidas, uma intermediária (região verde) entre a parte plana (cinza) e a parte inclinada (vermelho). A região planar (cinza) representa o conjunto de parâmetros de Peierls em que não há formação de pólaron ($E_p \sim 0$ meV). As regiões em vermelho apontam para pólarons concentrados, enquanto que a região em verde representam soluções de pólaron estendido. É importante mencionar que alguns valores de E_p , principalmente a região em vermelho, correspondem a valores não realísticos, portanto apresentam pouco interesse no âmbito dos cristais moleculares semicondutores, onde $E_p < 500$ meV (145, 158, 159). Contudo, os portadores de carga em cristais orgânicos são geralmente pólarons estendidos (145). Para o pentaceno, E_p varia de aproximadamente 0.0 a 1.76 eV, enquanto que para os outros sistemas a variação é de 0.0 a 1.88 eV para o naftaleno, 0.0 a 1.83 eV para o antraceno, 0.0 a 1.78 eV para o tetraceno e de 0.0 a 1.72 eV para o rubreno, de acordo com o intervalo dos parâmetros de Peierls utilizado. Outro fator que influencia no aumento da energia de formação do pólaron é o aumento de $J_0^{x,y}$, de acordo com a Equação 3.10. Ainda sobre a Figura 24(a), tem-se que o conjunto de valores onde o pólaron é concentrado (pólaron de Holstein) é bastante limitado, mostrando que o modelo combinado de

Holstein e Peierls leva naturalmente a soluções de pólaron estendidos e estáveis, ou seja, representam uma abordagem adequada para estudar a formação de pólarons em cristais moleculares orgânicos.

Uma vez que, qualitativamente, os gráficos que relacionam E_p com os parâmetros de Peierls são muito parecidos, a diferença entre as energias de formação de pólaron podem ser melhor visualizadas na Figura 24(b). Essa figura apresenta E_p em função de K_2 para todos os cristais de oligoacenos investigados neste trabalho, considerando $\alpha_2 = 0.6 \text{ eV}/\text{Å}$ que, como já foi mencionado, é adotado por vários estudos teóricos em relação a um dos parâmetros de Peierls. A partir desta figura, tem-se que E_p diminui com o aumento de K_2 , para todos os cristais simulados e apesar dos diferentes valores de E_p , a tendência é parecida em todos os sistemas. Isso ocorre devido o aumento na constante de força tornar o sistema mais rígido, dificultando a formação de pólarons ($E_p \sim 0$).

Em relação a configuração da geometria e a localização da carga molecular associada a presença de elétron ou buraco adicional, a Figura 25 apresenta a configuração padrão do estado fundamental para (a) densidade de carga molecular, (b) deslocamento intramolecular $u_{i,j}$, (c) comprimento de ligação intermolecular na direção x , $v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x$, e (d) comprimento de ligação intermolecular na direção y , $v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y$, em um sistema bidimensional (20×20) de pentaceno no caso $\alpha_2 = 0.6 \text{ eV}/\text{Å}$ e $K_2 = 1.0 \text{ eV}/\text{Å}^2$. De acordo com a Figura 25(a), o pólaron está localizado essencialmente em cinco moléculas, sendo que a maior parcela da carga está em uma única unidade central, sendo o restante da carga distribuída entre as moléculas vizinhas nas direções x e y . Esse arranjo mostra que o pólaron possui uma natureza bidimensional em cristais orgânicos. Uma tendência semelhante é apresentada para as distorções intramoleculares, $u_{i,j}$, na Figura 25(b). Nessa figura, tem-se que as distorções ocorrem exatamente no mesmo local onde a carga se encontra, sendo que essas distorções são negativas, representando uma compressão das moléculas na presença da carga, de modo que na molécula central do pólaron (maior concentração de carga molecular) a compressão da molécula é maior, ou seja, quanto maior a concentração de carga molecular, maior será a compressão do sítio. As outras moléculas possuem $u_{i,j} = 0$, o que afirma que não a carga localizada nessas unidades do cristal. Os comprimentos de ligação intermoleculares, $v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x$ e $v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y$, nas direções x e y , respectivamente, apresentam, por sua vez, valores negativos (contração do comprimento de ligação) das moléculas vizinhas, que se aproximam, em torno da unidade central do pólaron nas direções x e y , como mostrado nas Figuras 25(c) e 25(d). Essas contrações próximas ao pólaron causam expansões nos sítios da rede (comprimentos de ligação positivos) nas direções x e y ao longo da linha e da coluna da matriz molecular do sistema onde se encontra a unidade central do pólaron. Para cristais maiores, da ordem de 50×50 pelo menos, as expansões diminuem por um fator de $\delta/n_{x,y}$, onde δ é o valor do primeiro

comprimento de ligação positivo e $n_{x,y}$ é o número total de moléculas em uma das direções. Este processo ocorre para manter a restrição do deslocamento total fixo, dado por

$$\sum_j v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x = \sum_i v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y = 0. \quad (4.1)$$

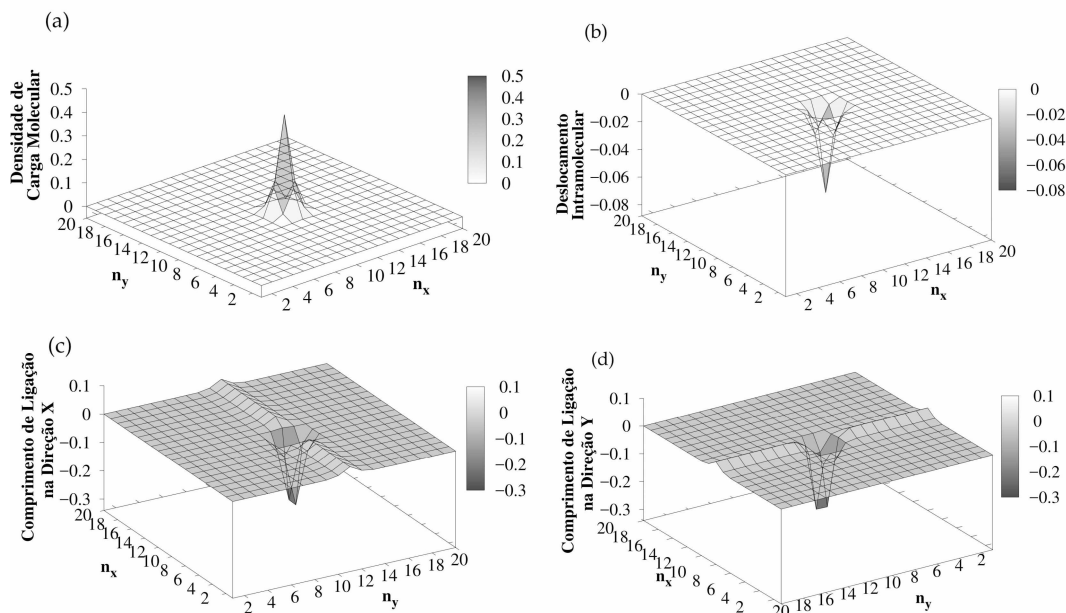


Figura 25 – Configuração de carga e rede para o caso do pentaceno em um sistema bidimensional 20×20 . (a) Densidade de carga molecular, (b) deslocamento intramolecular, comprimentos de ligação intermolecular (c) na direção x e (d) na direção y .

As configurações para densidade de carga molecular e deformações de rede discutidos acima são qualitativamente similares para os outros oligoacenos investigados neste trabalho, de acordo com os parâmetros de Peierls da Tabela 3.

A partir da razão de participação inversa, Equação 3.11, tem-se a medida de localização da carga molecular. A Tabela 3 mostra os parâmetros de Peierls encontrados para cada sistema, juntamente com os valores da E_p e de IPR, para sistemas bidimensionais. A Tabela 4 apresenta os valores obtidos para E_p e IPR, de acordo com as Tabelas 1, 2 e 3, para sistemas unidimensionais. Nota-se que para estes parâmetros todos os cristais apresentam natureza de pólaron estendido. Vale ressaltar aqui que a maneira de se interpretar os resultados do IPR foi mencionada no capítulo anterior.

Em relação aos parâmetros encontrados, as E_p 's se encontram na ordem esperada para pólarons estáveis em cristais orgânicos, entre 50 e 100 meV (105, 101) e ainda observa-se que os valores de IPR são próximos, entre 0.57 e 0.61. O valor do IPR é substancialmente afetado com o aumento das integrais de transferência, uma vez que para valores mais altos deste parâmetro existe uma maior probabilidade de ocorrer transferência de carga entre dois sítios da rede, portanto para valores mais altos de

Tabela 3 – Parâmetros de Peierls obtidos a partir dos cálculos de E_p e IPR.

Sistema	α_2 [eV/Å]	K_2 [eV/Å ²]	E_p [meV]	IPR
Naftaleno	0.27	0.45	33.47	0.5920
Antraceno	0.38	0.64	50.43	0.6039
Tetraceno	0.49	0.82	55.96	0.5772
Pentaceno	0.60	1.00	69.17	0.5786
Rubreno	0.84	1.80	65.86	0.5546

Tabela 4 – Energia de formação do pólaron e razão de participação inversa para sistemas unidimensionais de oligoacenos, com 100 sítios, de acordo com os parâmetros das Tabelas 1, 2 e 3.

Sistema	E_p [meV]	IPR
Naftaleno	46.79	0.4673
Antraceno	68.97	0.4718
Tetraceno	81.25	0.4633
Pentaceno	99.85	0.4635
Rubreno	99.97	0.4564

$J_0^{x,y}$ menor será o valor do IPR, enquanto que os acoplamentos elétron-fônon possuem a função de acoplar a carga na rede, dessa maneira quanto maior forem os valores dos acoplamentos, mais localizada a carga se encontra.

4.1.3 Estabilidade de Pólarons em Cristais Bidimensionais de Pentaceno

Como mencionado anteriormente, foram utilizados essencialmente dois conjuntos de parâmetros nas simulações realizadas. Também foi mencionado que os principais parâmetros utilizados são as massas, M_1 e M_2 , os acoplamentos elétron-fônons, α_1 e α_2 , as constantes de força, K_1 e K_2 , e também as integrais de transferência, J_0^x e J_0^y . Os parâmetros utilizados no modelo proposto possuem base experimental, para que a descrição obtida seja o mais próximo da realidade quanto possível. Para este segundo conjunto de parâmetros, as massas permaneceram iguais ao conjunto anterior, uma vez que as massas utilizadas são valores consolidados obtidos e precisos para os materiais utilizados e, ainda, no âmbito da massa intermolecular, para este caso foi simulado um sistema de superfície, puramente bidimensional, dessa forma não houve alteração na ordem de grandeza da massa intermolecular. As constantes de força foram obtidas a partir dos valores das frequências vibracionais intra e intermoleculares ω_1 e ω_2 (162), respectivamente, de modo que são relacionadas pelas equações já mencionadas anteriormente, dadas por $K_1 = \omega_1^2 M_1$ e $K_2 = \omega_2^2 M_2$. As integrais de transferências também foram alteradas para utilização de valores comumente usados na literatura (101, 163). Por fim, os valores de acoplamento elétron-fônon, tanto intra quanto intermolecular,

Tabela 5 – Segundo conjunto de parâmetros utilizados nas simulações para cristais de pentaceno.

Parâmetro	Valor	Unidade
M_1	2.88×10^{10}	$\text{eV}(\text{as}/\text{\AA})^2$
M_2	5.76×10^{10}	$\text{eV}(\text{as}/\text{\AA})^2$
K_1	14.0	$\text{eV}/\text{\AA}^2$
K_2	0.9	$\text{eV}/\text{\AA}^2$
$J_0^{x,y}$	50	meV

foram obtidos aqui a partir de propriedades características do sistema utilizado. Para este conjunto de valores, as simulações foram realizadas também usando o método RPROP em uma rede cristalina bidimensional (20×20) de pentaceno (que é um dos materiais mais estudados atualmente (26, 44, 55, 164, 165)). Além disso, foram realizadas simulações para descrever os efeitos de anisotropia, desordem e tamanho da rede nas propriedades do pólaron. Os parâmetros utilizados estão expostos na Tabela 5. Ambos os acoplamentos elétron-fônons intra e intermoleculares, α_1 e α_2 , variam no intervalo de 0.0 a 2.5 eV/Å ao passo de 0.1 eV/Å. Por fim, é importante ressaltar que a utilização de dois conjuntos de parâmetros é devida a comparação entre valores reportados na literatura. A alteração das constantes de força intra e intermoleculares foi realizada para se obter ambos os valores com base experimental. As massas foram alteradas devido o primeiro conjunto de parâmetros descrever um sistema empacotado, onde possui dimensionalidade bidimensional, porém leva em consideração as massas dos osciladores intermoleculares de outras camadas moleculares, tornando o sistema mais rígido, enquanto que no segundo conjunto de valores são descritos sistemas de superfície, puramente bidimensionais e conseqüentemente menos rígidos, como mencionado anteriormente.

4.1.3.1 Efeitos da interação entre α_1 e α_2 na estabilidade do pólaron

Assim como já foi mencionado, duas importantes medidas para compreender as propriedades do pólaron são a E_p , definida na Equação 3.10 como a diferença das energias entre o estado fundamental neutro e a energia da rede com as novas posições de equilíbrio dadas pela presença de um elétron ou buraco (estado fundamental carregado), e também o IPR, definido na Equação 3.11, que descreve a localização da carga molecular no sistema.

A Figura 26 trás E_p em função dos parâmetros α_1 e α_2 . Nesta figura, tem-se que E_p responde diretamente a variações no parâmetro intermolecular α_2 , uma vez que o valor da energia de formação não se altera consideravelmente com a variação de α_1 . Como já foi mencionado, no âmbito de semicondutores orgânicos, energias de

formação de pólaron superiores a 500 meV não são realísticas. Portanto, é possível observar que o valor de acoplamento elétron-fônon intermolecular possui um limitante superior, ou seja $\alpha_2 \leq 1.0 \text{ eV/\AA}$. Também já foi mencionado que se tratando de cristais de pentaceno tem-se $E_p < 200 \text{ meV}$. Dessa forma, tem-se que $0 \leq \alpha_2 \leq 0.7 \text{ eV/\AA}$. Ainda, no caso de Holstein puro ($\alpha_2 = 0 \text{ eV/\AA}$) há formação de pólarons para $\alpha_1 \geq 2.0 \text{ eV/\AA}$, enquanto que no caso de Peierls puro ($\alpha_1 = 0 \text{ eV/\AA}$) há formação de pólarons para $\alpha_2 \geq 0.5 \text{ eV/\AA}$. Contudo, a figura em questão trás informações valiosas em relação a estabilidade de pólarons em cristais de pentaceno, porém o espaço de parâmetros para os quais se pode encontrar pólarons estáveis é relativamente grande quando se deseja encontrar valores que descrevam de maneira realística a formação destes portadores de carga em cristais de pentaceno.

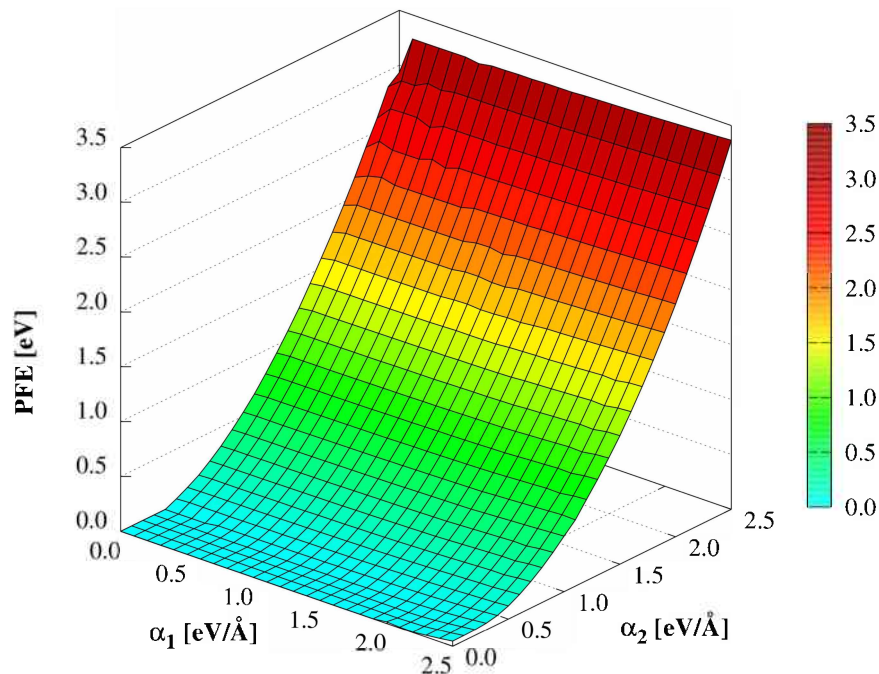


Figura 26 – E_p em funções dos acoplamentos elétron-fônon intra e intermolecular, α_1 e α_2 , para um cristal de pentaceno bidimensional (20×20). Os parâmetros utilizados para as simulações estão expostos na Tabela 5.

A fim de obter os acoplamento intra e intermoleculares, de acordo com as informações já obtidas juntamente a Figura 26, a Figura 27 apresenta o IPR em função de α_1 e α_2 . A simulação foi realizada em um sistema isotrópico utilizando os parâmetros da Tabela 5. O painel (a) da figura em questão mostra, quantitativamente, o valor do IPR para cada par de valores de α_1 e α_2 . O painel (b) mostra qualitativamente os tipos de configuração de pólaron nas quatro regiões bem definidas que pode se observar no painel (a). As regiões são: elétron livre (azul), solução metaestável (amarelo), pólaron estendido (salmão) e pólaron concentrado (marrom). Na região azul, os acoplamentos elétron-fônon intra e intermolecular são muito fracos para conseguir acoplar a carga adicional a rede, portanto não há formação de pólarons. Como foi mostrado no caso

da E_p , para $\alpha_2 \geq 2.0 \text{ eV/\AA}$ a carga se prende essencialmente a uma única molécula, formando a região de pólarons concentrados (marrom). Para valores intermediários de α_2 e relativamente baixos de α_1 , tem-se a região amarela, onde as soluções de polaron são metaestáveis, nestas soluções a carga se distribui igualmente por quatro moléculas, e recebem o nome de metaestáveis pois possuem aparência de um polaron, concentram carga, porém não possuem estabilidade quando expostas a campo elétrico externo. Por fim, a região salmão representa os pólarons estendidos, típicos no modelo de Holstein-Peierls, com contribuições tanto intra quanto intermolecular dos acoplamentos elétron-fônon. A Figura 28 exemplifica (através do gráfico da densidade de carga) os casos das quatro regiões mostradas na Figura 27(b), de modo que o painel (a) mostra um exemplo de elétron livre ($\alpha_1 = 1.0 \text{ eV/\AA}$ e $\alpha_2 = 0.2 \text{ eV/\AA}$), o painel (b) expõe uma solução de polaron metaestável ($\alpha_1 = 1.0 \text{ eV/\AA}$ e $\alpha_2 = 1.0 \text{ eV/\AA}$), o painel (c) mostra o típico polaron de Holstein-Peierls, polaron estendido ($\alpha_1 = 1.8 \text{ eV/\AA}$ e $\alpha_2 = 0.4 \text{ eV/\AA}$) e por fim (painel (d)), o polaron de Holstein, onde a carga se concentra essencialmente em uma única unidade molecular, isto é, o polaron concentrado ($\alpha_1 = 2.2 \text{ eV/\AA}$ e $\alpha_2 = 0.1 \text{ eV/\AA}$).

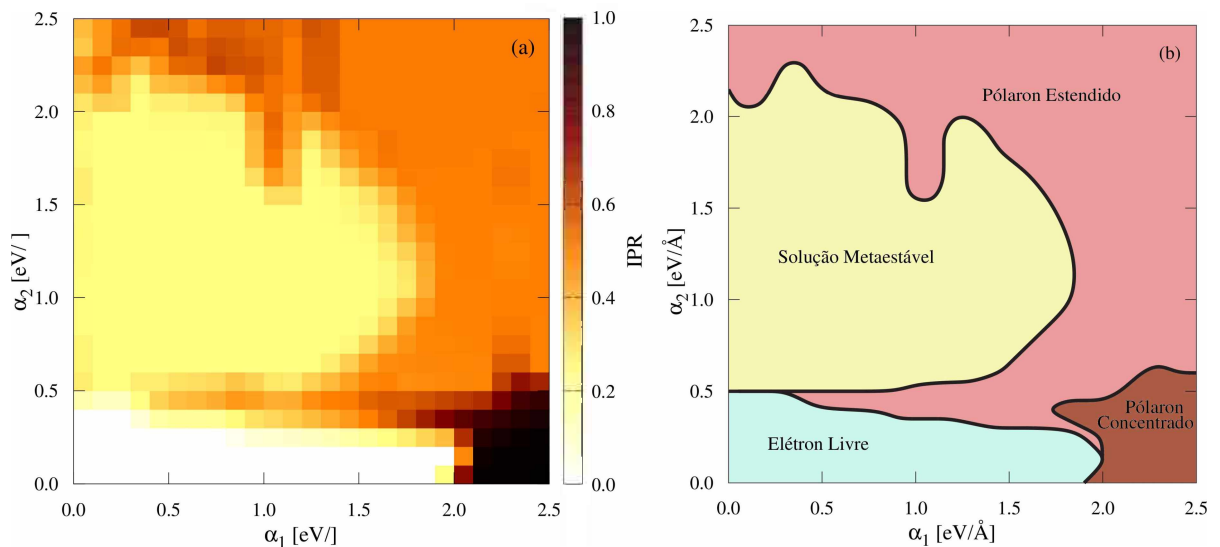


Figura 27 – (a) IPR e (b) regiões que definem o tipo de configuração de polaron em função dos acoplamentos elétron-fônon intra e intermoleculares, para um sistema isotrópico, de acordo com a Tabela 5.

A partir das informações obtidas de acordo com E_p e IPR ao se variar os parâmetros α_1 e α_2 , conclui-se que os parâmetros que geram um polaron estendido, estável e com E_p da ordem de valores já relatados na literatura para pentaceno, são $\alpha_1 = 1.8 \text{ eV/\AA}$ e $\alpha_2 = 0.4 \text{ eV/\AA}$, de modo que, com estes valores, juntamente com os parâmetros reportados na Tabela 5, tem-se $E_p = 40 \text{ meV}$ e $\text{IPR} = 0.6934$.

Outro resultado interessante diz respeito aos deslocamentos absolutos totais intra e intermoleculares, que são definidos por $u_\tau = \sum_{i,j} |u_{i,j}|$ para as distorções intra-

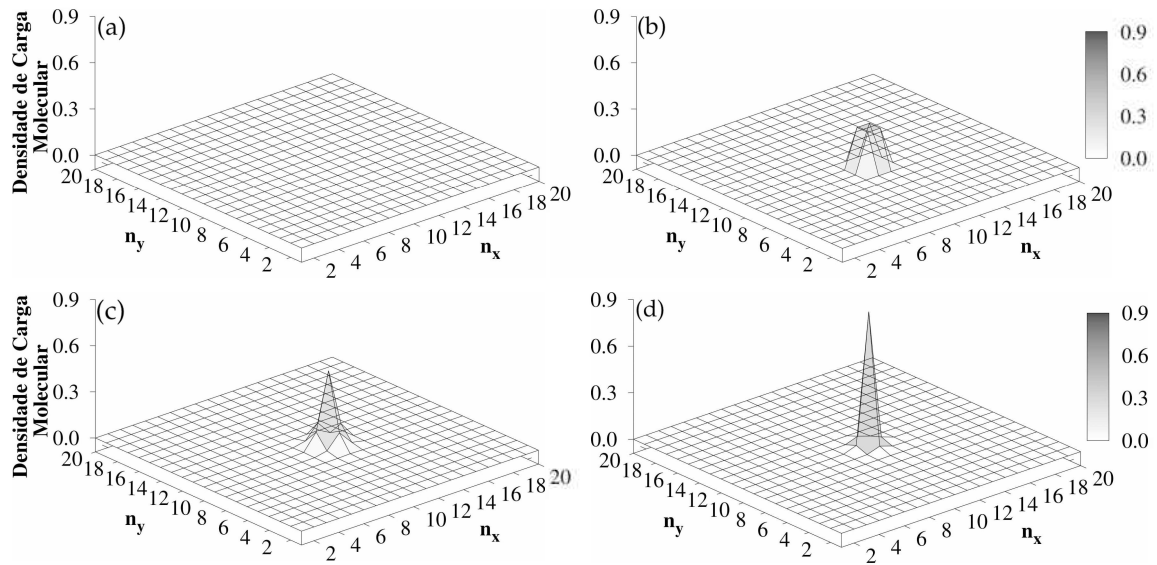


Figura 28 – Exemplos de configurações de pólaron para a distribuição de carga, onde (a) é uma solução do tipo elétron-livre, com $IPR = 0.0025$, (b) é uma solução de pólaron metaestável com $IPR = 0.2499$, (c) é uma solução de pólaron estendido com $IPR = 0.6934$ e (d) uma solução de pólaron concentrado com $IPR = 0.9904$.

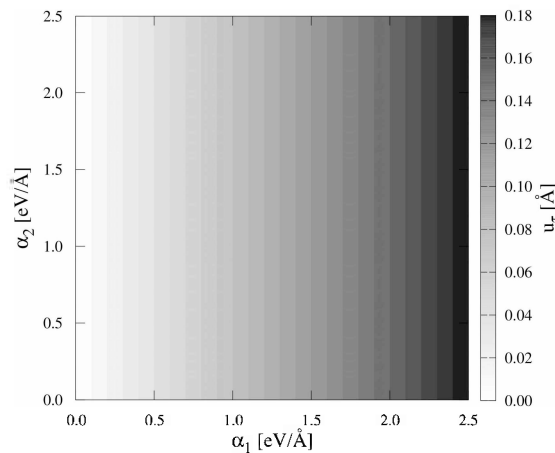


Figura 29 – Soma das distorções absolutas intramoleculares em um cristal isotrópico de pentaceno.

moleculares e $v_{\tau}^x = \sum_{i,j} |v_{i,j}^x|$ e $v_{\tau}^y = \sum_{i,j} |v_{i,j}^y|$ para deslocamentos intermoleculares nas direções x e y , respectivamente. A Figura 29 apresenta as distorções absolutas totais intramoleculares, u_{τ} , em função dos acoplamentos α_1 e α_2 . A partir desta figura, é possível observar que o parâmetro intermolecular α_2 não interfere no valor de u_{τ} , o que já era esperado, uma vez que α_1 acopla a carga ao sítio da rede e α_2 acopla a carga a rede de forma intermolecular, portanto, para maior valores de α_1 , maior é carga acopladas aos sítios da rede e, conseqüentemente, maior o deslocamento intramolecular, assim u_{τ} aumenta com α_1 . As Figuras 30(a) e 30(b) apresentam as deformações absolutas totais v_{τ}^x e v_{τ}^y nas direções x e y , respectivamente. Em ambas as figuras é possível

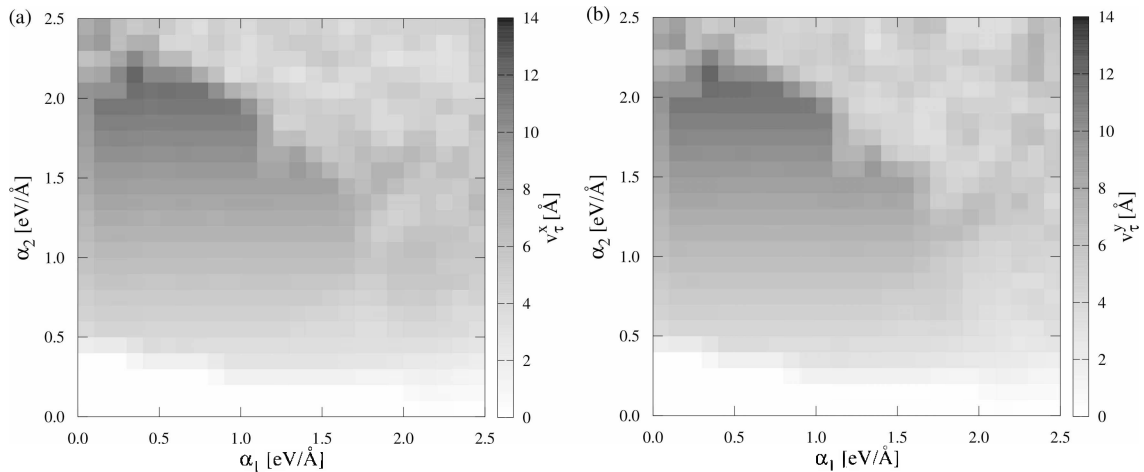


Figura 30 – Soma dos deslocamentos absolutos intermoleculares nas direções (a) x e (b) y , respectivamente, em um cristal isotrópico de pentaceno.

visualizar três regiões bem definidas, que estão de acordo com as diferentes configurações de pólarons abordadas na Figura 27. A região essencialmente branca contém o conjunto de parâmetros onde os valores de α_1 e α_2 são demasiadamente pequenos para aprisionar a carga, não formando um polaron, portanto se não há aprisionamento de carga molecular, não há deformação intermolecular (alteração dos comprimentos de ligação). Em contrapartida, para $\alpha_1 \geq 2.0$ eV/Å tem-se configurações de pólarons concentrados, onde a carga se concentra praticamente em uma única unidade molecular, não compartilhando carga com as moléculas vizinhas, que faz com que as moléculas imediatamente vizinhas não se aproximem da unidade central e, conseqüentemente, não se afastem das outras presentes nas linhas moleculares. Assim, não há alteração dos comprimentos de ligação intermolecular e por esta razão as deformações absolutas totais intermoleculares também são praticamente nulas. Outra região bem definida nas figuras corresponde as soluções de polaron metaestáveis. Nesta região pode-se observar que os deslocamentos aumentam essencialmente com o aumento de α_2 , pois a carga se prende com maior força de maneira intermolecular, causando assim uma maior concentração de carga molecular e em conseqüência uma maior deformação da rede no âmbito intermolecular. Não há nenhuma diferença considerável dos valores de v_τ^x e v_τ^y pois a configuração de pólarons metaestáveis é comumente bem parecida em ambas as direções, devido a isotropia do sistema. A terceira e última região possui menores deformações totais (e são, também, mais heterogêneas) devida a natureza de pólarons estendidos que se concentram e se estendem (dentro do regime de polaron estendido) de acordo com a variação dos parâmetros intra e intermolecular, ocasionando em deformações absolutas de rede heterogêneas mesmo com diferenças consideravelmente pequenas dos acoplamentos. As duas figuras possuem grande semelhança devido se tratar de um sistema isotrópico, onde as deformações são bastante notadamente parecidas em ambos os casos, uma vez que os parâmetros eletrônicos são iguais em

ambas as direções.

4.1.3.2 Efeitos de anisotropia na estabilidade de pólarons

Algumas das propriedades físicas dos materiais podem sofrer alterações dependendo da direção do cristal que é considerada para estudo. No caso dos semicondutores orgânicos, esse fenômeno também ocorre em relação ao transporte de carga. Em um cristal real é praticamente impossível obter amostras puras e que possuam propriedades de transporte que se comportam da mesma maneira em quaisquer das direções. Dessa forma, neste trabalho foi investigada a estabilidade de pólarons na presença de anisotropia. Para tal, foram realizadas simulações onde os termos intermoleculares dados pelas integrais de transferência e acoplamento elétron-fônon possuem diferentes valores nas direções x e y , sendo denotados a partir de então por J_0^x e α_2^x e por J_0^y e α_2^y , respectivamente.

A Figura 31 apresenta o IPR (painel (a)) e, também, as regiões com os diferentes tipos de configurações de pólarons (painel (b)), em função dos acoplamentos α_1 e α_2 . Para tanto, foi utilizado um sistema bidimensional (20×20) de pentaceno na presença de anisotropia, onde $J_0^x = 50$ meV e $J_0^y = 25$ meV. A Figura 32 representa exatamente a mesma relação de IPR em função de α_1 e α_2 , porém com um grau de anisotropia mais alto, sendo $J_0^x = 50$ meV e $J_0^y = 0$ meV. Em comparação com o sistema isotrópico (Figura 27), com $J_0^y = 25$ meV, tem-se uma transição de valores para os quais o polaron possuía uma configuração metaestável (região amarelada) e passa a possuir uma configuração do tipo polaron estendido (região salmão). As regiões em azul e marrom não sofrem alteração considerável para o caso em questão, uma vez que diminuir pela metade a integral de transferência em uma das direções não afeta, de maneira considerável, sistemas cujo acoplamento intermolecular entre carga e rede é relativamente baixo (uma vez que a integral de transferência também é um parâmetro intermolecular), como acontece nessas regiões. Na ausência do termo de *hopping* entre sítios verticalmente vizinhos, ou seja, $J_0^y = 0$ meV, nota-se uma considerável diferença, de modo que a região de soluções metaestáveis (amarelo) e elétrons livres (azul) diminuem notadamente, uma vez que ao considerar a transferência de carga em apenas uma das dimensões, o polaron tende a concentrar maior quantidade de carga em relação a sistemas que possuem um grau de liberdade a mais para a transferência de carga molecular. Como no caso anterior, a região marrom onde o polaron possui uma configuração do tipo Holstein e concentra a carga fortemente em uma única molécula, a densidade de probabilidade não é fortemente sentida para sistemas que se encontram nessa região. Por fim, a região onde a configuração resulta em um polaron estendido (salmão) é consideravelmente ampliada devido a maior facilidade de aprisionamento de carga pelo sistema, como já foi mencionado.

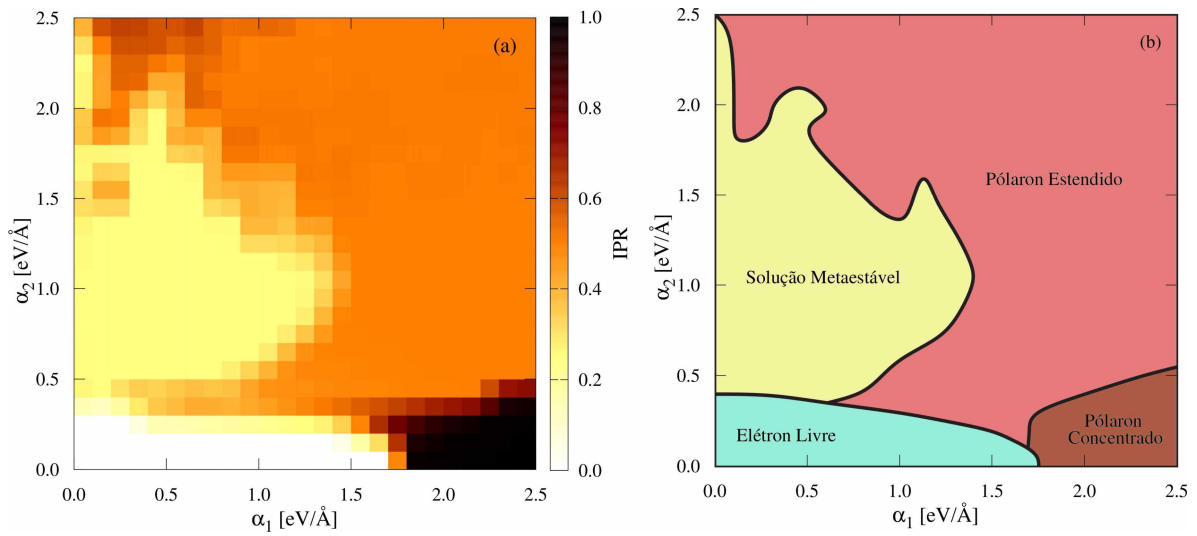


Figura 31 – (a) IPR e (b) regiões de tipos de configuração de pólaron em função dos acoplamentos elétron-fônons intra e intermoleculares, para um sistema anisotrópico, com $J_0^x = 50$ meV e $J_0^y = 25$ meV.

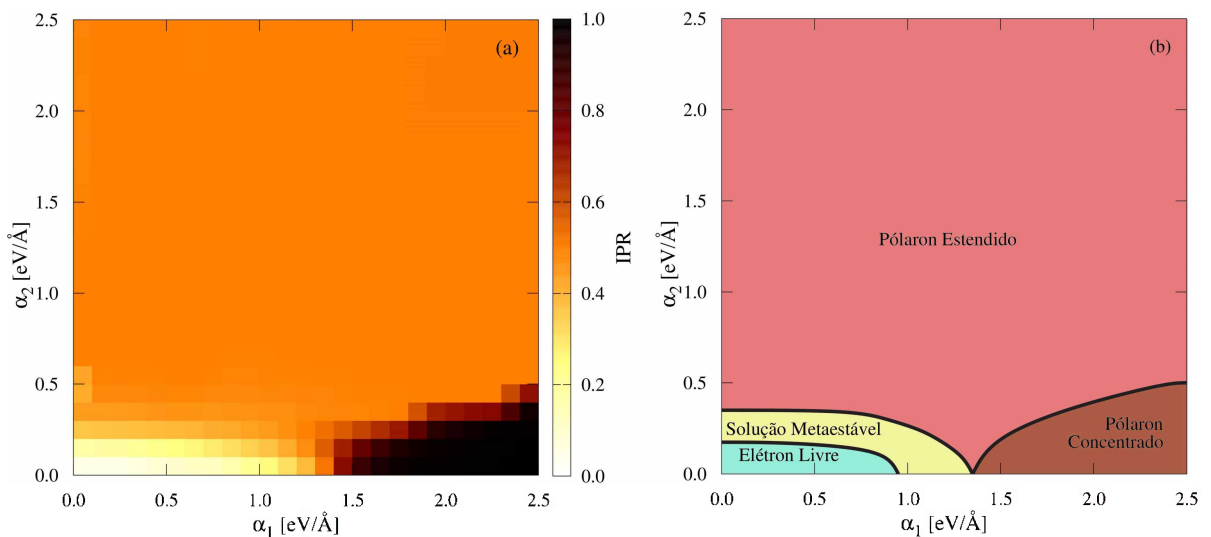


Figura 32 – (a) IPR e (b) regiões de tipos de configuração de pólaron em função dos acoplamentos elétron-fônons intra e intermoleculares, para um sistema anisotrópico, com $J_0^x = 50$ meV e $J_0^y = 0$ meV.

A Figura 33 trás o IPR (painel (a)) e a E_p (painel (b)) em função de α_2^y , em um intervalo de valores percentuais em relação a $\alpha_2^x = 0.4$ eV/Å. De acordo com esta figura, é interessante notar que o pólaron possui uma transição de fase bem definida em relação ao IPR, onde independente do grau de anisotropia em relação ao acoplamento elétron-fônon intermolecular, o pólaron se mantém estável. O acoplamento elétron-fônon relativamente mais fraco em uma das direções causa um espalhamento maior da carga na direção de maior acoplamento, fazendo com que o pólaron seja menos concentrado, como pode ser observado na Figura 34(a), que apresenta a distribuição

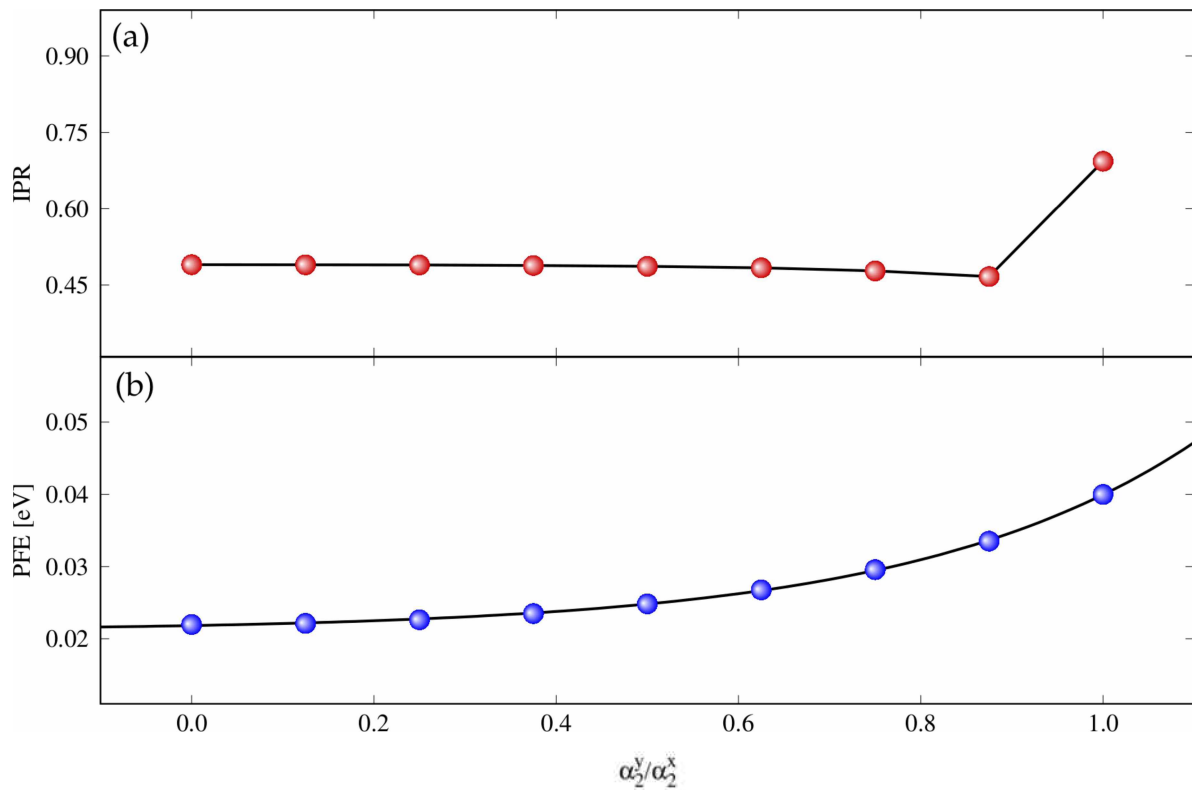


Figura 33 – (a) IPR e (b) E_p em função de valores percentuais de α_2^y em relação a $\alpha_2^x = 0.4 \text{ eV}/\text{\AA}$.

da densidade de carga molecular para $\alpha_2^y = 0.0 \text{ eV}/\text{\AA}$. Neste caso, o valor do IPR decai de aproximadamente 0.69 (caso isotrópico) para 0.50 (caso anisotrópico), sendo a carga distribuída essencialmente entre dois sítios e seus primeiros vizinhos, levando o sistema a produzir um pólaron com características unidimensionais. Em contrapartida, o pólaron possui a maior porção de carga distribuída em uma única molécula e suas vizinhas para o caso isotrópico, Figura 34(b), que apresenta a distribuição de carga molecular para $\alpha_2^y = 0.4 \text{ eV}/\text{\AA}$. Em relação a energia de formação do pólaron, tem-se que quanto maior o grau de anisotropia menor é o valor de E_p , porém em todos os casos apresentados, a energia de formação se encontra dentro do intervalo de 22 a 40 meV, que são valores condizentes para cristais de pentaceno, como visualizado na Figura 33(b).

A Figura 35 apresenta o IPR (painel (a)) e a E_p (painel (b)) em função de J_0^y , em um intervalo de valores percentuais em relação a $J_0^x = 50 \text{ meV}$. Nesta figura, observa-se a existência de uma transição de fase na configuração do pólaron de acordo com o grau de anisotropia, onde para valores de J_0^y menores (e inclusive) que 70% do valor de J_0^x , o valor do IPR é de aproximadamente 0.50, possuindo uma configuração de carga molecular com características unidimensionais como pode ser observado na Figura 36(a), que mostra a distribuição da densidade de carga molecular para $J_0^y = 35 \text{ meV}$. Para valores de J_0^y maiores que (e inclusive) 80% o pólaron é mais localizado, possuindo

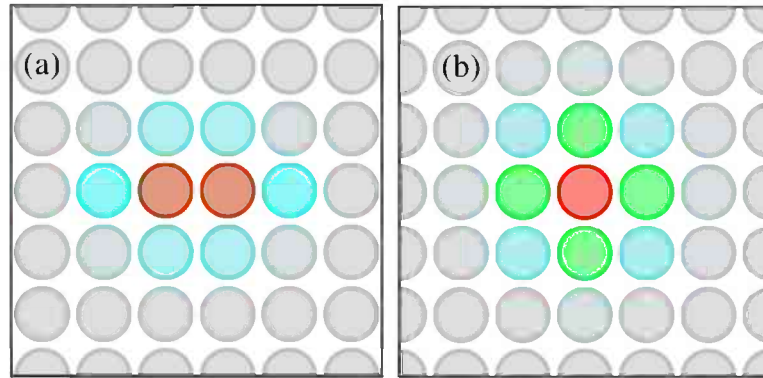


Figura 34 – Distribuição da densidade de carga molecular para (a) $\alpha_2^y = 0.0 \text{ eV/\AA}$ e (b) $\alpha_2^y = 0.4 \text{ eV/\AA}$.

um IPR em torno de 0.70 e uma configuração de pólaron bidimensional, onde a maior parcela da carga molecular se concentra em um único sítio, como apresentado na Figura 36(b), onde $J_0^y = 40 \text{ meV}$. Em relação a energia de formação do pólaron, se tem que quanto maior o grau de anisotropia maior é o valor de E_p , que varia entre aproximadamente 100 meV (caso de maior anisotropia) e 40 meV (caso isotrópico), de acordo com o painel (b). É interessante mencionar que em todos os casos anisotrópicos apresentados acima, a configuração predominante é a de um pólaron estendido, que é típico do modelo de Holstein-Peierls, mostrando que o modelo desenvolvido aqui é capaz de prever características intrínsecas aos portadores de carga em materiais orgânicos.

4.1.3.3 Efeitos de desordem na estabilidade de pólarons em cristais de pentaceno

Quando o cristal não possui a estrutura perfeita, esse é dito desordenado. A desordem pode ser causada por vibrações térmicas, por exemplo, ou devido a introdução de impurezas voluntárias (dopagem) ou involuntárias (defeitos) (74, 105). Em sistemas reais, é praticamente impossível obter amostras totalmente perfeitas. Portanto, um entendimento profundo dos efeitos de desordem na estabilidade de pólarons em materiais orgânicos pode melhorar a descrição do transporte de carga em sistemas reais.

O primeiro modelo que considerou efeitos de desordem foi introduzido por Anderson (166), onde as energias locais dos sítios, $\varepsilon_{i,j}$, são dadas por meio de uma distribuição gaussiana de largura W (desordem), com probabilidades iguais, ou seja $\varepsilon_{i,j} \in [-W/2, W/2]$. Anderson mostrou que se a desordem exceder o valor crítico W/B , sendo B a largura da banda, as soluções das Equações de Schrödinger não são mais oscilações de Bloch, levando a localização do elétron, podendo ocorrer, assim, o transporte do portador de carga de um sítio para outro apenas pela troca de energia com os fônons da rede. Neste trabalho, a desordem na rede foi tratada de acordo com

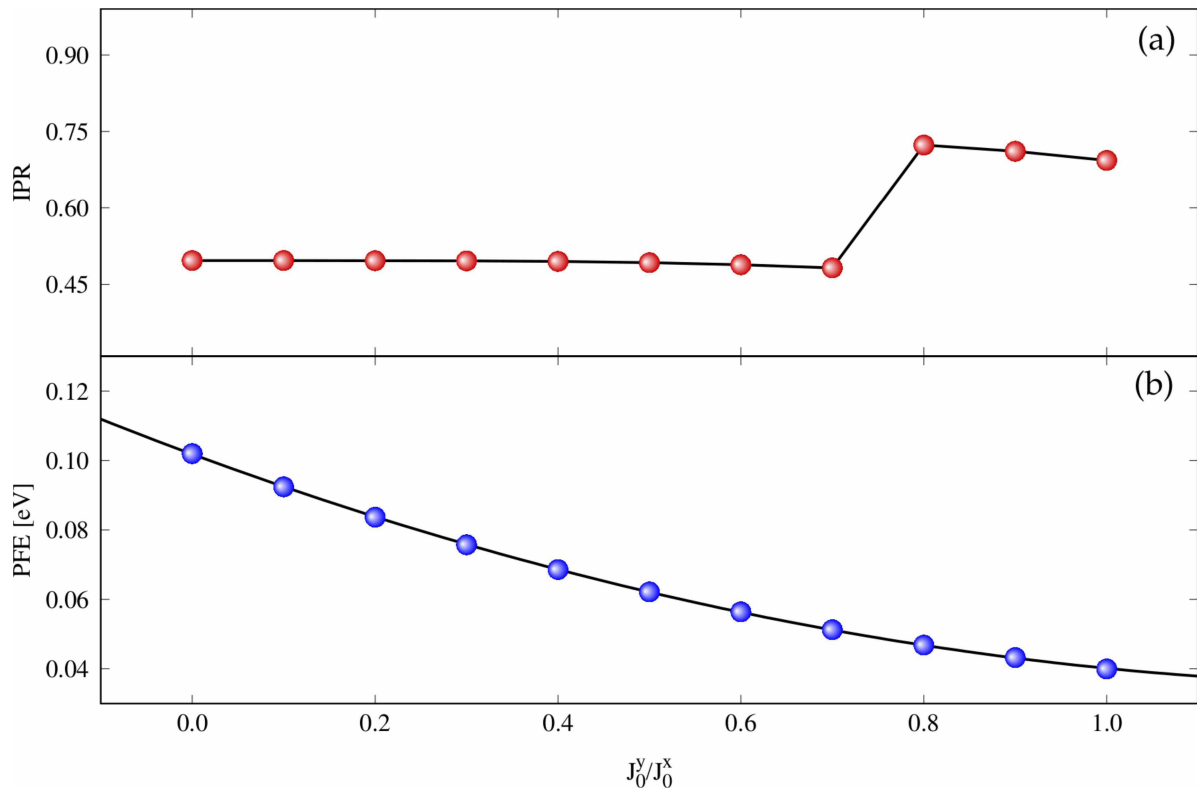


Figura 35 – (a) Razão de participação inversa e (b) energia de formação do pólaron em função de valores percentuais de J_0^y em relação a $J_0^x = 0.4 \text{ eV}/\text{Å}$.

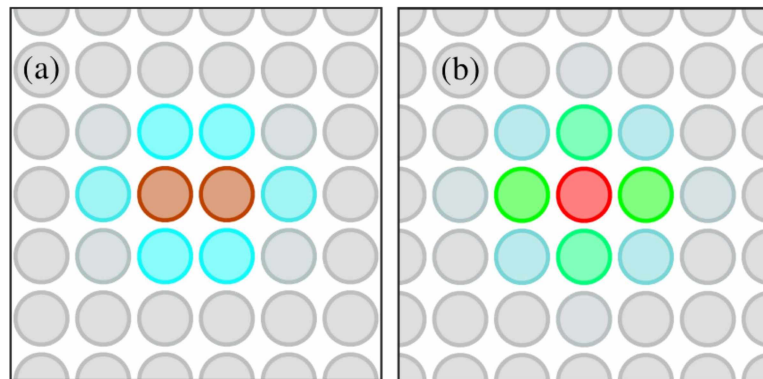


Figura 36 – Distribuição da densidade de carga molecular para (a) $J_0^y = 0 \text{ meV}$ e (b) $J_0^y = 40 \text{ meV}$.

as ideias de Anderson, porém a distribuição gaussiana possui largura $2W$, de modo que $\epsilon_{i,j} \in [-W, W]$, onde foram realizados cálculos para $W = 25, 50, 75$ e 100 meV .

Outro tipo de desordem foi simulado, considerando variações nos parâmetros intermoleculares, J_0^x e J_0^y . Para tal, foram realizados cálculos para cinco graus de desordem, todos com distribuições gaussianas centradas em 50 meV (valor utilizado para sistemas ordenados) e com larguras de $20, 40, 60, 80$ e 100 meV . Dessa forma, cada sítio (i, j) da rede possui um valor diferente para $(J_0^x)_{i,j}$ e outro para $(J_0^y)_{i,j}$, assim são simulados além de desordem, efeitos de anisotropia, de modo que $(J_0^x)_{i,j} \neq (J_0^y)_{i,j}$.

Dessa maneira, os valores de $(J_0^x)_{i,j}$ e $(J_0^y)_{i,j}$ variam nos intervalos [40,60], [30,70], [20,80], [10,90] e [0,100] meV.

Para cada valor de desordem intra e intermolecular foram feitas 20.000 realizações de otimização de geometria, cada um com uma semente de números aleatórios diferente.

A Figura 37 mostra a contagem das realizações para diferentes valores de desordem intramoleculares, onde é registrado o número de realizações que retornam valores de E_p e IPR em determinados intervalos. Para E_p o intervalo é de 0 a 50 meV ao passo de 1 meV. Para o IPR o intervalo vai de 0 a 1.0 ao passo de 0.01. De acordo com a figura em questão, os painéis (a) e (b) dizem respeito a desordem de $W = 25$ meV. Nestas condições, observa-se que os resultados das realizações possuem, também, uma forma gaussiana, onde o centro se encontra em aproximadamente 35 meV, enquanto que o IPR se concentra em aproximadamente 0.70. Nota-se que estes valores estão próximos aos obtidos para cristais bem ordenados, cujo os valores são de $E_p = 40$ meV e $IPR = 0.69$. A pequena diferença entre o caso totalmente ordenado e o desordenado é devida ao pequeno valor de desordem destes casos. Ao se aumentar a intensidade da desordem, $W = 50$ meV (painéis (c) e (d)) é perceptível que a largura da gaussiana de realizações é maior, bem como o centro desta se encontra em aproximadamente 23 meV. Em relação ao IPR, nota-se que a gaussiana mantém-se centralizada em aproximadamente 0.70, começando a estender seus valores para IPRs da ordem de 0.50, remetendo as transições de fase que foram mostradas nos sistemas anisotrópicos da seção anterior. Para desordens de $W = 75$ meV (painéis (e) e (f)), tem-se novamente um decaimento no centro da gaussiana de realizações em relação a E_p , cujo centro passa a se encontrar em aproximadamente 14 meV, com cálculos retornando valores até 31 meV e valores próximos a 0 meV. O IPR para este caso permanece com a mesma tendência de desordens da ordem de $W = 50$ meV, porém mostra com maior definição que a contagem dos IPRs se encontram divididas em duas gaussianas, com picos centrados em 0.50 (com menor intensidade) e 0.70 (com maior intensidade). No último caso, para desordens de $W = 100$ meV (painéis (g) e (h)), a contagem não possui mais uma característica gaussiana, mostrando que na maioria dos casos a E_p se encontra próxima de 0 meV, ou seja, curiosamente os valores de IPRs se encontram entre a faixa de 0.45 e 0.90, com picos em 0.50 e 0.70. Em conclusão, o aumento do grau de desordem no material faz com que o pólaron perca a estabilidade. Ainda, os resultados obtidos nas simulações de desordem mostram uma característica interessante em relação ao IPR, onde para desordens da ordem de 75 meV e 100 meV, na média da gaussiana que representa o número de contagem, não há formação de pólarons devido o baixo valor de E_p , porém o IPR se encontra da ordem obtida para pólarons estáveis e isso ocorre devido o IPR ser uma medida de localização da carga, uma vez que haja a formação de pólarons, portanto os valores retornados em relação ao IPR para altos

graus de desordem não estão relacionados a localização de carga do pólaron, mas sim a localização de carga que eventualmente se encontra presa na desordem. Dessa forma, mostra-se fundamental a utilização de ambas as medidas, E_p e IPR, para compreensão da estabilidade do pólaron. Também é interessante mencionar que a predileção dos valores de IPR em dois picos centrados em, aproximadamente, 0.50 e 0.70 ocorrem, principalmente, em função dos efeitos de anisotropia que são simulados juntamente com a desordem.

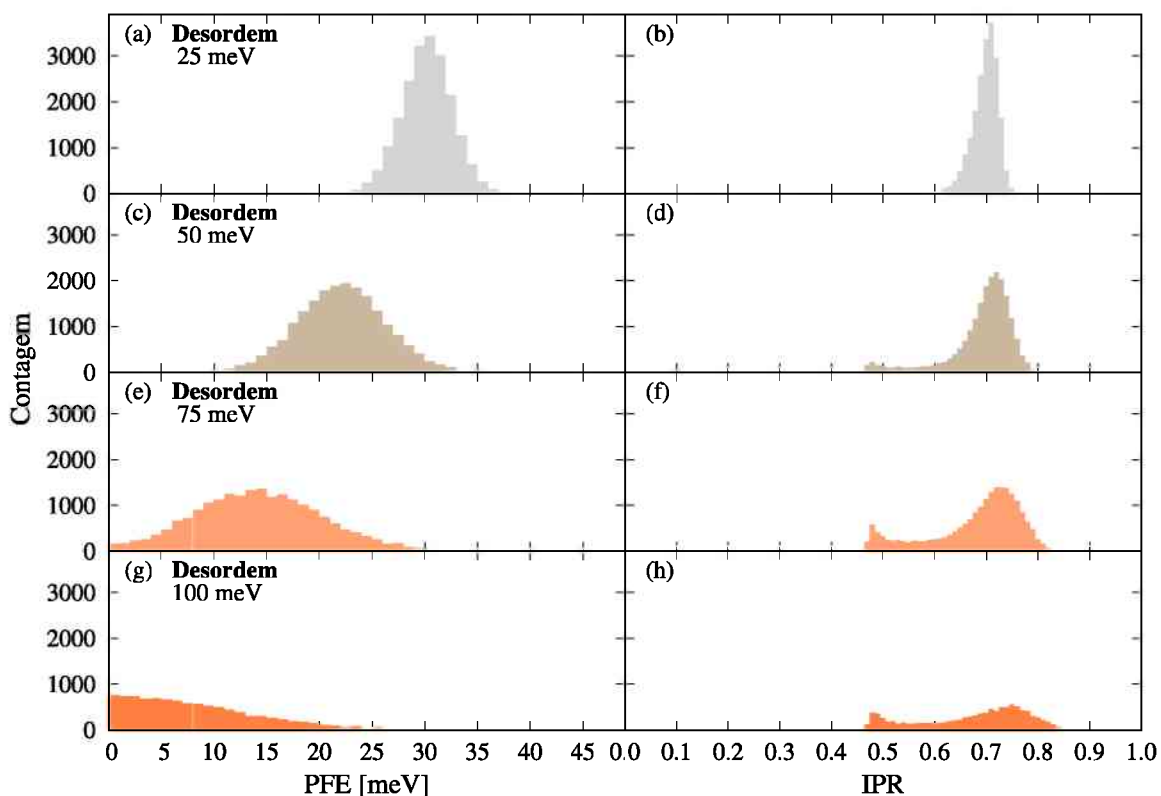


Figura 37 – Contagem de realizações para diferentes graus de desordens intramoleculares de acordo com as energias de formação de pólaron, E_p , e IPR. (a) e (b) são E_p e IPR para $W = 25$ meV, respectivamente. (c) e (d) são E_p e IPR para $W = 50$ meV, respectivamente. (e) e (f) são E_p e IPR para $W = 75$ meV, respectivamente. (g) e (h) são E_p e IPR para $W = 100$ meV, respectivamente.

A Figura 38 mostra a contagem das realizações para diferentes valores de desordem intramoleculares, onde é registrado o número de realizações que retornam valores de E_p e IPR em determinados intervalos. Para E_p o intervalo é de 25 a 70 meV ao passo de 1 meV. Para o IPR o intervalo vai de 0 a 1.0 ao passo de 0.01. De acordo com essa figura, para desordens como menor intensidade, podendo as integrais de transferência de cada sítio variar em um intervalo de 40 a 60 meV (painéis (a) e (b)), observa-se um pequeno aumento de E_p , cujas realizações possuem uma forma gaussiana centrada em aproximadamente 42 meV, enquanto que o valor do razão de

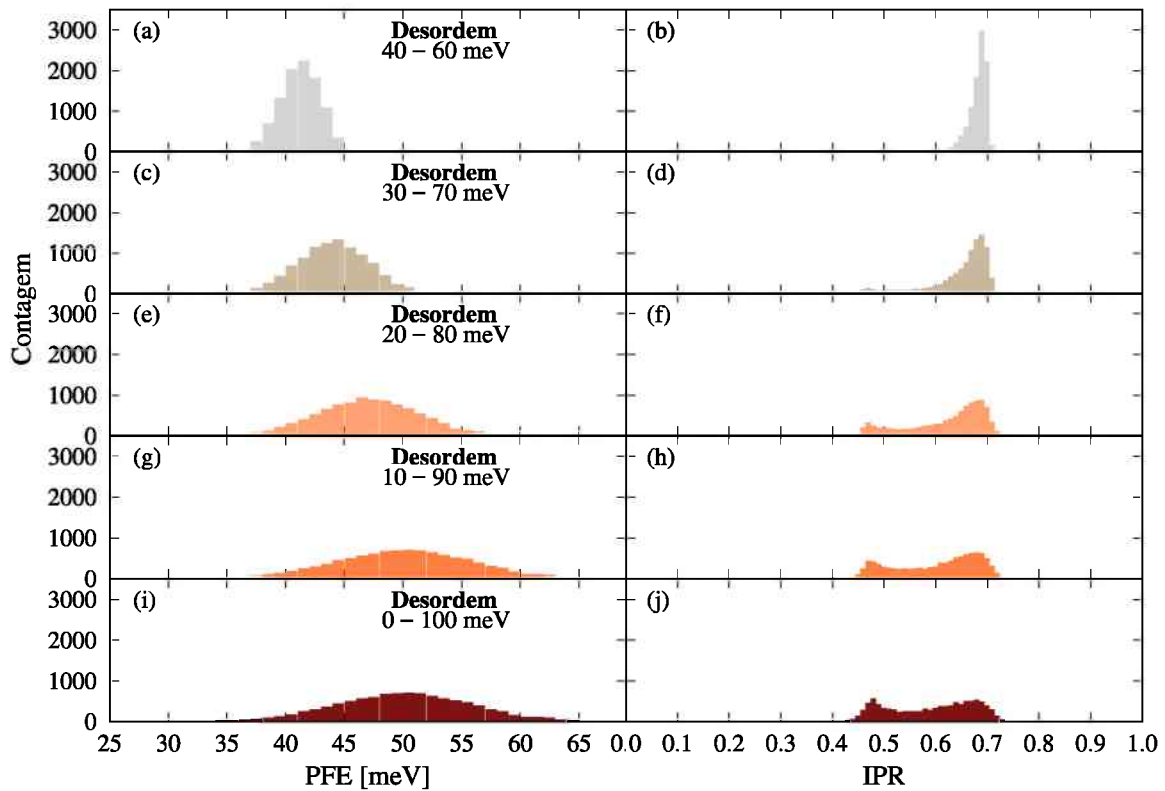


Figura 38 – Contagem de realizações para diferentes graus de desordens intermoleculares de acordo com as energias de formação de pólaron, E_p ((a), (c), (e), (g) e (i)), e IPR ((b), (d), (f), (h) e (j)). Os intervalos de desordem são $(J_0^x)_{i,j}, (J_0^y)_{i,j} \in [40, 60]$ meV (a) e (b), $(J_0^x)_{i,j}, (J_0^y)_{i,j} \in [30, 70]$ meV (c) e (d), $(J_0^x)_{i,j}, (J_0^y)_{i,j} \in [20, 80]$ meV (e) e (f), $(J_0^x)_{i,j}, (J_0^y)_{i,j} \in [10, 90]$ meV (g) e (h), $(J_0^x)_{i,j}, (J_0^y)_{i,j} \in [0, 100]$ meV (i) e (j).

participação inversa também possui forma gaussiana centrada em aproximadamente 0.68. Ao se aumentar o grau de desordem, podendo as integrais de transferência variar no intervalo de 30 a 70 meV (painéis (c) e (d)), tem-se um novo aumento na energia de formação, cujo o centro da gaussiana passa para aproximadamente 44 meV, e analogamente ao reportado para desordens intramoleculares, os valores de IPR passam a se estender para valores da ordem de 0.45 a 0.72, com picos em 0.48 e 0.68. Esse comportamento é obtido para os demais graus de desordem, mudando apenas sua intensidade. Para integrais de transferência variando de 20 a 80 meV (painéis (e) e (f)) o centro da gaussiana passa para aproximadamente 46 meV e o IPR mantém o comportamento análogo aos casos anteriores, porém a intensidade do pico em 0.45 aumenta, enquanto que o pico em 0.68 diminui. Para desordens onde os termos de *hopping* se encontram no intervalo de 10 a 90 meV o centro da gaussiana passa para 50 meV enquanto que o IPR se divide com intensidades parecidas entre os picos de 0.48 e 0.68. Por fim, para o maior grau de desordem investigado, quando as integrais

de transferência variam de 0 a 100 meV, reporta-se uma gaussiana ainda centrada em 50 meV, porém com largura maior, o que pode ser observado em todos os graus de desordem. A largura da gaussiana tende a se estender a medida que a intensidade da desordem aumenta. Em relação IPR, pela primeira vez, observa-se que o a contagem centrada em aproximadamente 0.48 se torna maior que a contagem em 0.68, mostrando que para maiores graus de desordem o pólaron é menos localizado, mas ainda possui características de um pólaron estendido e estável.

Para o estudo das desordens intermoleculares, é importante ressaltar que de acordo com a Equação 3.10, o cálculo de E_p depende dos valores de J_0^x e J_0^y , que não são, para o estudo de desordem intermolecular, valores fixos para todo sistema. Porém, uma vez que os valores de $(J_0^x)_{i,j}$ e $(J_0^y)_{i,j}$ são dados por uma distribuição gaussiana centrada em 50 meV, que é o valor utilizado nas simulações sem a presença de desordem, não é necessária nenhuma alteração na maneira como se calcula E_p , pois $\langle (J_0^x)_{i,j} \rangle = \langle (J_0^y)_{i,j} \rangle = 50$ meV.

4.1.3.4 Impacto do tamanho do cristal de pentaceno na estabilidade de pólarons

Por questões de poder computacional, os cálculos e simulações são realizados em porções relativamente pequenas em relação aos cristais reais. Para entender de maneira mais realística, a partir do poder computacional disponível, este trabalho conta com condições de contorno periódicas que simulam a interação da porção estudada com ela mesma, proporcionando a experiência de um sistema maior. Porém é importante verificar se o tamanho do cristal que é utilizado possui relevância frente as propriedades do pólaron. Referências presentes na literatura (101, 105) afirmam que o tamanho do cristal não possui influência relevante em tais propriedades. Assim, de acordo com os parâmetros e o modelo aqui utilizados, observa-se que o tamanho do cristal é um fator relevante nas características desse portador.

A Figura 39 apresenta os valores de IPR (painel (a)) e E_p (painel (b)) em função do número de sítios do sistema nas direções x e y . Nesta figura, tem-se que para o valor do IPR (painel (a)), a partir de cinco sítios em quaisquer das direções, a solução é típica de um pólaron estendido. Para valores menores que cinco sítios em ambas as direções, o IPR não se mostra homogêneo, para o sistema 1×1 o valor do IPR é 1.0, devido não haver outros sítios para compartilhamento de carga. Para redes menores que 3×3 a medida de IPR não é precisa devido o próprio espaço ocupado pelo pólaron corresponder ao tamanho da rede cristalina. Ao se observar as cadeias unidimensionais, quando o número de sítios na direção x ou y é igual a um, tem-se que o pólaron possui configuração estendida, sendo estável. Por fim, tem-se uma transição de fase, para cristais maiores que 11×11 , o pólaron possui sempre uma configuração de pólaron estendido, porém melhor localizado em relação aos sistemas menores, mostrando que

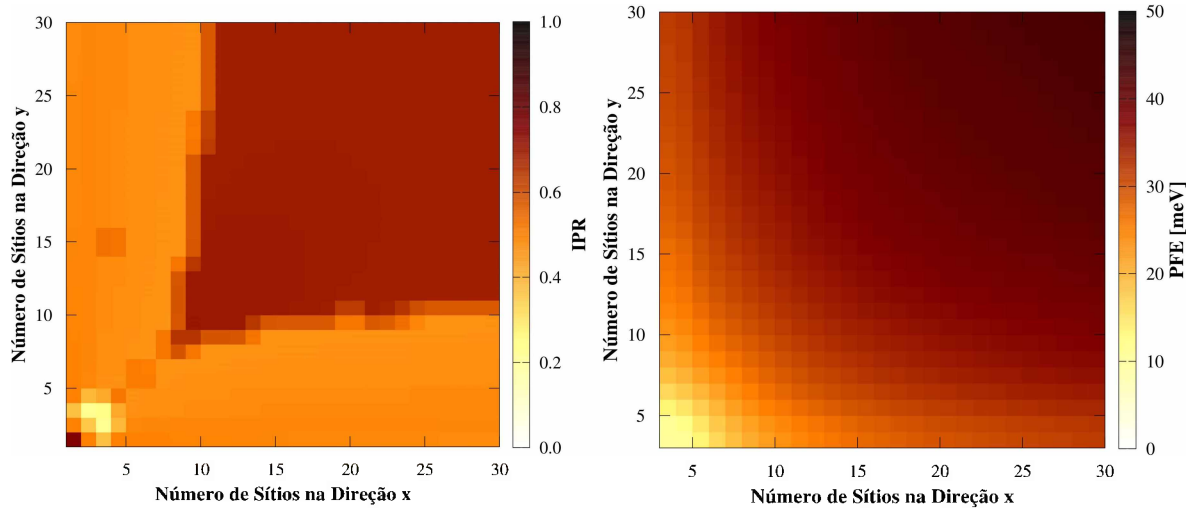


Figura 39 – (a) IPR e (b) E_p em função do número de sítios nas direções x e y .

sistemas 20×20 correspondem a valores propícios a investigação da estabilidade para cristais de pentaceno, tanto no âmbito computacional quanto a propriedades físicas. Também se observa nesta transição de fase, que o tamanho da rede cristalina influencia no sentido do pólaron possuir característica unidimensionais, em sistemas menores que 11×11 e características bidimensionais, no caso de sistemas maiores que 11×11 , em concordância com o que foi apresentado nos casos de anisotropia. Em relação a E_p (painel (b)), é mostrado um aumento no valor da energia para sistemas maiores. Isso se dá devido ao aumento no número de sítios envolvidos compressão e extensão dos comprimentos de ligação intermolecular na presença de carga, que aumentam o valor da energia do sistema, ou seja, E_p é proporcional ao tamanho do sistema. Para sistemas da ordem de 20×20 a energia de formação é da ordem de 40 meV.

4.2 Dinâmica de Pólarons

Nesta seção serão apresentados os cálculos realizados para a dinâmica de pólarons na presença de campo elétrico externo em cadeias unidimensionais de oligoacenos. Primeiramente, foi realizado um estudo frente aos sistemas e parâmetros relatados nas Tabelas 1, 2 e 3. Posteriormente, foi estudada a dinâmica de pólarons de acordo com o segundo conjunto de parâmetros (Tabela 5), em redes uni e bidimensionais de pentaceno.

4.2.1 Dinâmica em Cadeias Unidimensionais de Oligoacenos (Artigo II)

Como mencionado no Capítulo 3, ao se abordar a dinâmica do sistema de acordo com o modelo aqui empregado, tem-se que a parte eletrônica da rede é regida pela Equação de Schrödinger dependente do tempo, enquanto que a parte de rede é

resolvida de acordo com as Equações de Euler-Lagrange, que resultam em equações de Newton e são integradas no tempo de acordo com o Método BBK, apresentado na Seção 3.3. Uma vez que o modelo utilizado neste trabalho utiliza um tratamento clássico para os fônons, é possível utilizar a abordagem de Langevin para considerar os efeitos térmicos. Dessa forma, os efeitos de temperatura são simulados pela adição de forças térmicas aleatórias em distribuição gaussiana com um valor médio nulo, onde normalmente é adotado um sinal estocástico branco ζ_n (para o presente caso, unidimensional) como termo de flutuação e também os valores de λ_1 e λ_2 que são os termos de amortecimento. Dessa forma, as Equações de movimento de Newton sofrem alterações de acordo com a presença das forças aleatórias, como apresentado na Metodologia. Contudo, para a realização desta parte do trabalho, são utilizadas as forças dissipativas intra e intermoleculares, $-\lambda_1\dot{u}$ e $-\lambda_2\dot{v}$, respectivamente, e as forças aleatórias gaussianas ζ_n^{intra} e ζ_n^{inter} , onde nas simulações aqui realizadas tem-se $\zeta_n^{\text{intra}} = \zeta_n^{\text{inter}} = 0$, ou seja, sem flutuações aleatórias na rede. Assim, a densidade espectral de potência é dada pelo Teorema de Flutuação-Dissipação. Nos cálculos apresentados nessa seção, não estão sendo consideradas os efeitos térmicos, somente os efeitos de fricção da rede. Nessas simulações $\lambda_1 = \lambda_2$, portanto, na apresentação dos resultados, será feita a menção as constantes de amortecimento apenas por λ .

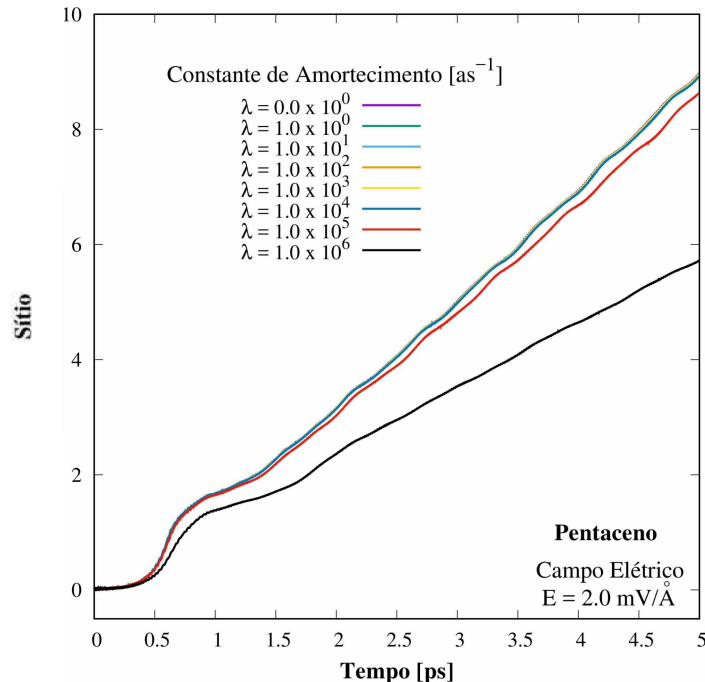


Figura 40 – Trajetória do pólaron para diferentes valores de constantes de amortecimento em uma cadeia de pentaceno com $E = 2.0 \text{ mV}/\text{Å}$.

A partir do que foi explicado acima, a Figura 40 apresenta a trajetória do centro de carga do pólaron em uma cadeia de pentaceno, com condições de contorno periódicas, submetida a um campo elétrico externo de intensidade $E = 2.0 \text{ mV}/\text{Å}$,

com constantes de amortecimento variando de 0.0 até $1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$, onde a dinâmica é realizada durante um tempo de 5 ps. Nota-se na figura que o movimento do pólaron, e consequentemente sua velocidade, é inversamente proporcional ao valor da constante de amortecimento da rede. Essa tendência também foi observada em polímeros conjugados (167). Para valores de λ no intervalo de 0 a $1.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$ não são observadas diferenças significativas na trajetória do pólaron, o que significa que estes valores são substancialmente baixos e não devem ser considerados onde os efeitos de fricção (e de temperatura) desempenham um papel importante. Por outro lado, para valores de amortecimento maiores que $1.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$ o movimento do pólaron é consideravelmente comprometido, de modo que para $\lambda = 1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$ o pólaron não se move mais que 5 sítios. Em dinâmica molecular, a temperatura é normalmente modelada a partir da inclusão dos termos de flutuação e dissipação na equação de movimento por meio de um formalismo de Langevin, como mencionado anteriormente. Então, a partir da Figura 40, pode-se concluir que os efeitos de temperatura levam a um amortecimento no movimento do pólaron, portanto, quando se trata de modelar transporte de carga em semicondutores orgânicos cristalinos, a força mínima para realizar amortecimento no transporte do pólaron deve ser $1.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$.

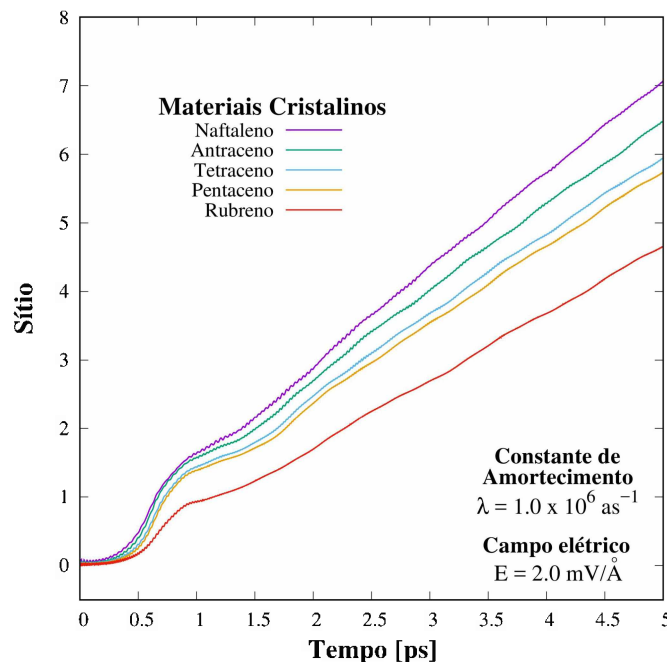


Figura 41 – Trajetória do pólaron para diferentes cadeias de oligoacenos, com constante de amortecimento $\lambda = 1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$ e campo elétrico $E = 2.0 \text{ mV}/\text{Å}$.

A Figura 41 mostra a trajetória do pólaron para diferentes sistemas cristalinos unidimensionais com uma intensidade de campo elétrico $E = 2.0 \text{ mV}/\text{Å}$ e constante de amortecimento $\lambda = 1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$, em simulação com duração de 5 ps. Nesta figura, é interessante notar que o movimento do pólaron não é estritamente dependente da integral de transferência, mas sim de um equilíbrio entre as forças do acoplamento

elétron-fônon e a integral de transferência. Observando a figura, a melhor relação entre o acoplamento elétron-fônon e a integral de transferência é dada ao se considerar a cadeia de naftaleno, enquanto que a cadeia de rubreno apresenta a menor distância percorrida pelo pólaron no tempo de simulação. Dessa forma, pode-se concluir que o acoplamento elétron-fônon intramolecular do rubreno é consideravelmente forte para sua integral de transferência, o que compromete o transporte do pólaron quando comparados com outros cristais. É importante mencionar que após 1.5 ps de simulação as trajetórias do pólaron aumentam quase linearmente para todos os sistemas, uma vez que o campo elétrico não é desligado.

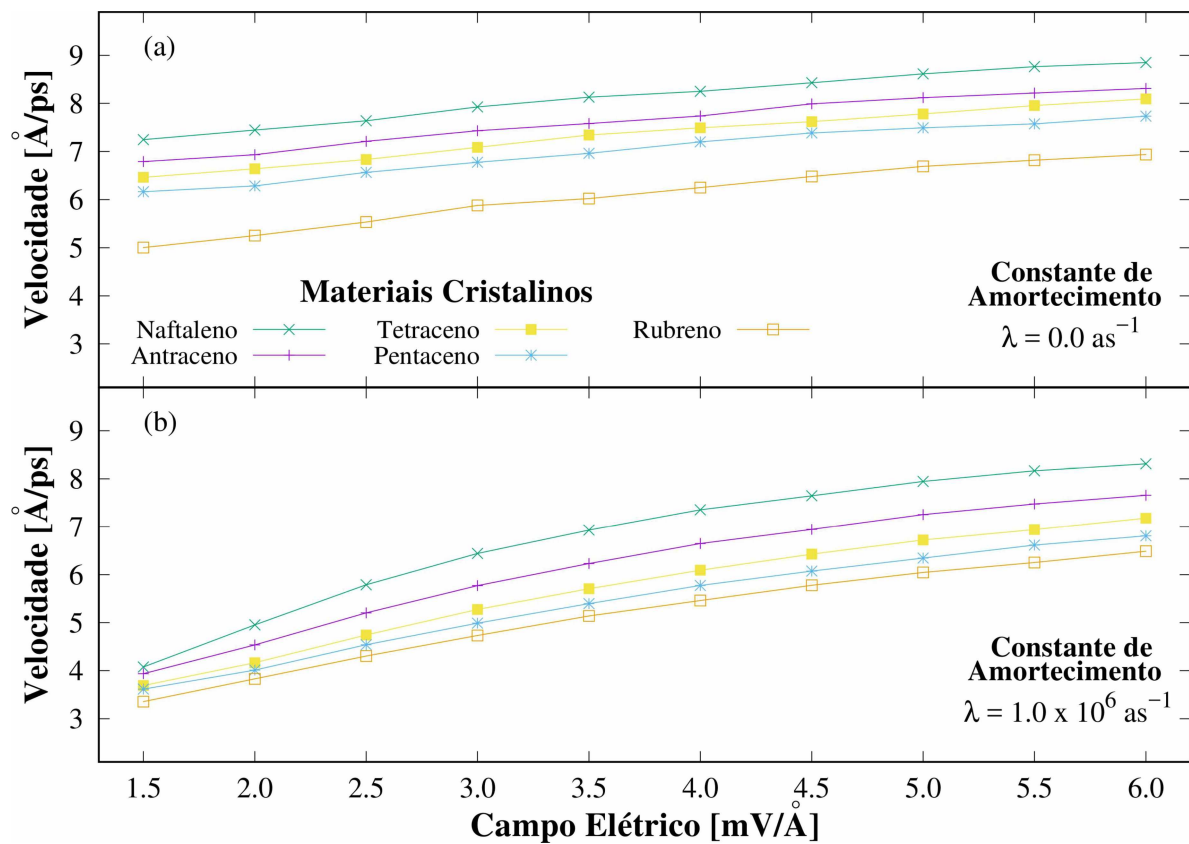


Figura 42 – Velocidades de saturação do pólaron para diferentes cadeias de oligocenos sob efeito de campo elétrico externo variando de 1.5 a 6.0 mV/Å, e com constantes de amortecimento (a) $\lambda = 0.0 \text{ as}^{-1}$ e (b) $\lambda = 1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$.

A Figura 42 apresenta as velocidades de saturação do pólaron obtidas em cada sistema de oligoceno, variando o campo elétrico no intervalo de 1.0 a 6.0 mV/Å ao passo de 0.5 mV/Å, na ausência de constante de amortecimento (painel (a)) e na presença de uma constante de amortecimento $\lambda = 1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$ (painel (b)). A figura apresenta comportamento bastante semelhante ao apresentado pela Figura 41, onde pólarons em cadeias de naftaleno possuem maiores velocidades, enquanto que em cadeias de rubreno esses portadores de carga apresentam as menores velocidades de saturação. Os outros sistemas também seguem a mesma tendência apresentada

na Figura 41. Na Figura 42(a) é interessante notar que na ausência da constante de amortecimento a relação do movimento do pólaron e a força do campo elétrico é linear, enquanto que na presença do fator de amortecimento essa relação é linear somente para valores de campo elétrico superiores a $4.0 \text{ mV}/\text{Å}$ (Figura 42(b)), o que leva a concluir que a constante de amortecimento é sentida, principalmente, em valores relativamente baixos de campo elétrico, o que se confirma ao observar que a diferença de velocidade é relativamente pequena para campo elétrico alto (menos de $1 \text{ Å}/\text{ps}$ no caso do naftaleno).

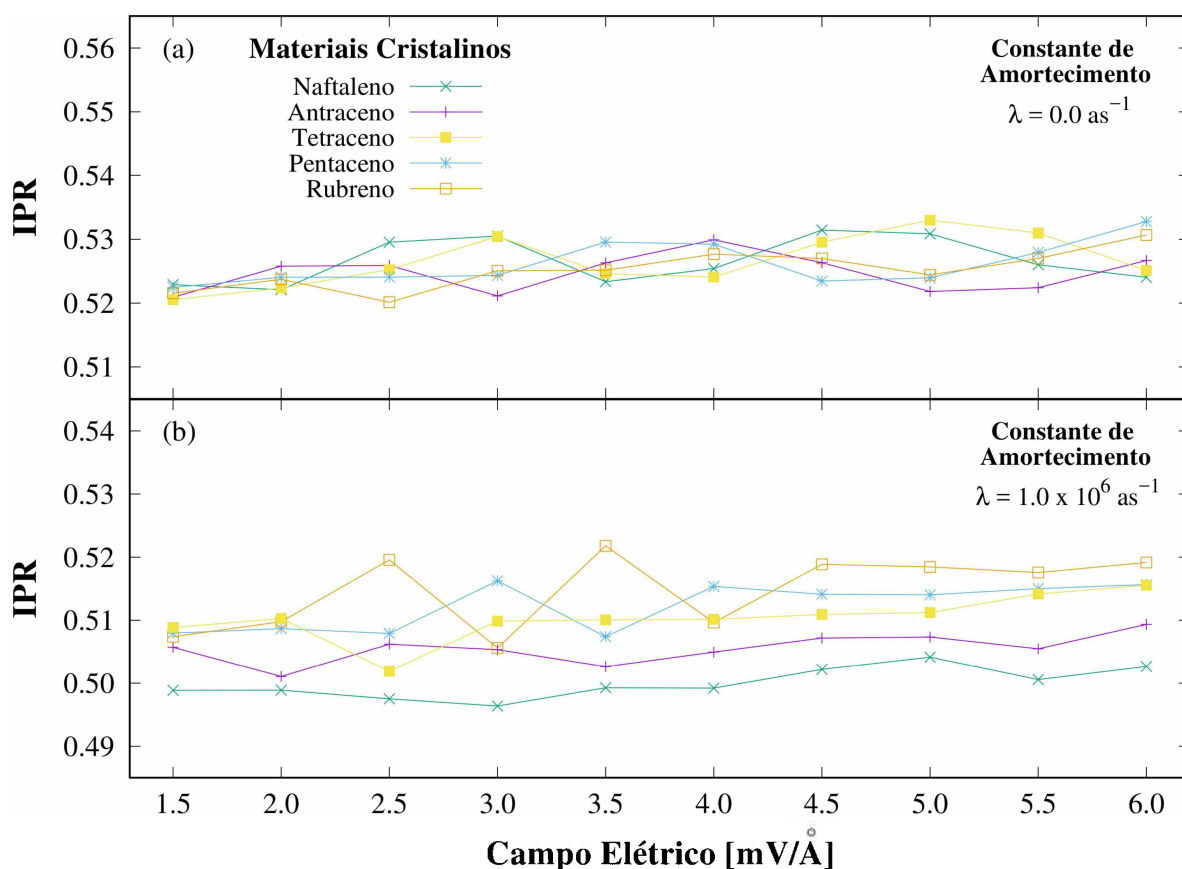


Figura 43 – IPR médio para diferentes cadeias de oligoacenos sob efeito de campo elétrico externo variando de 1.5 a $6.0 \text{ mV}/\text{Å}$, e com constantes de amortecimento (a) $\lambda = 0.0 \text{ as}^{-1}$ e (b) $\lambda = 1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$.

A Figura 43 trás o $\langle \text{IPR} \rangle$ para diferentes sistemas de oligoacenos, variando a intensidade do campo elétrico de 1.5 a $6.0 \text{ mV}/\text{Å}$ ao passo de $0.5 \text{ mV}/\text{Å}$, na ausência de fator de amortecimento (painel (a)) e com fator de amortecimento $\lambda = 1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$ (painel (b)). O cálculo da média do IPR é realizado no último picossegundo de simulação a fim de considerar apenas a localização do pólaron durante a dinâmica. A figura mostra que a presença do fator de amortecimento não causa diferença substancial na estabilidade do pólaron. Curiosamente, o pólaron permanece estável mesmo para valores de campo elétrico maiores que $3.0 \text{ mV}/\text{Å}$, valor crítico de estabilidade medido experimentalmente. De acordo com essa figura, todos os sistemas, na presença

ou ausência da constante de amortecimento, possuem $\langle \text{IPR} \rangle$ variando entre 0.49 e 0.54, o que caracteriza um pólaron estável. Foi relatado recentemente que pólarons bidimensionais perdem sua estabilidade quando valores de campo elétrico maiores que $3.0 \text{ mV}/\text{\AA}$ são levados em consideração (100). Dessa maneira, a figura sugere que os pólarons são estruturas mais estáveis em sistemas unidimensionais (112).

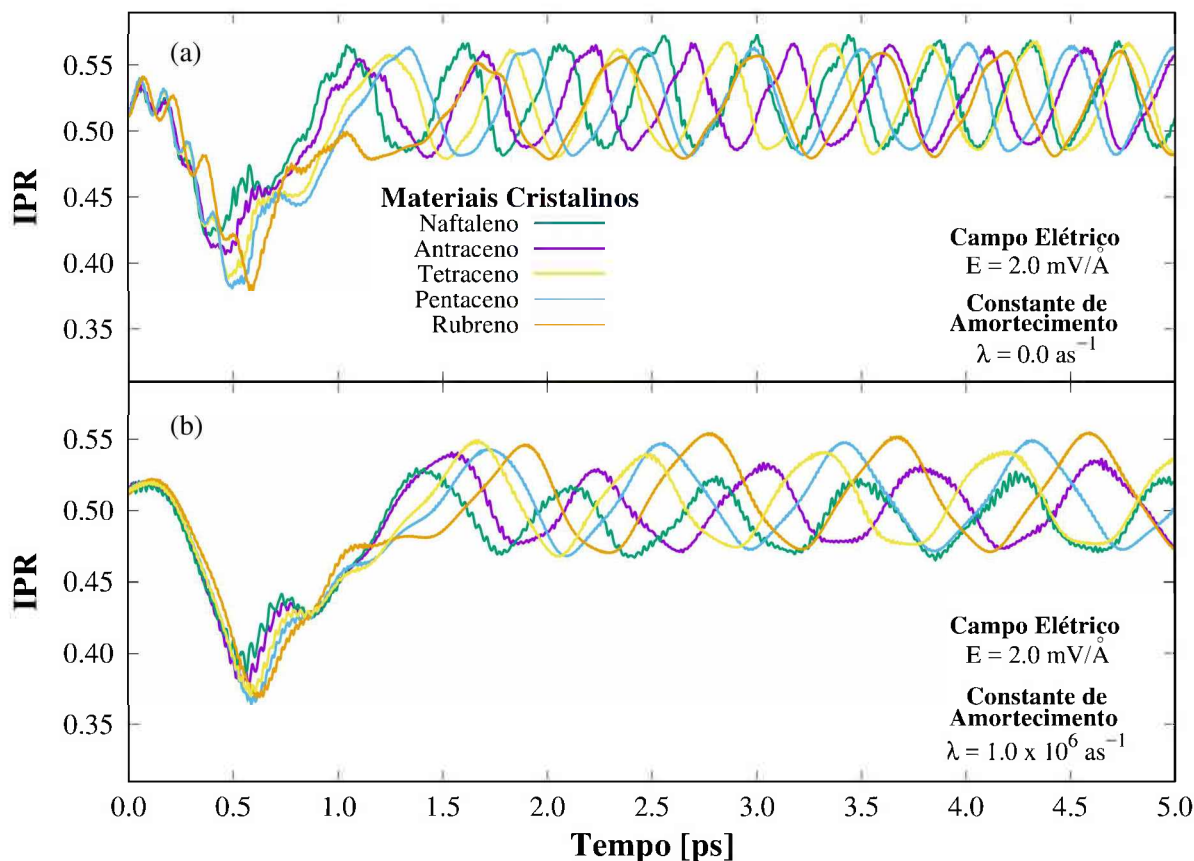


Figura 44 – IPR em função do tempo para diferentes cadeias de oligocenos sujeitas a campo elétrico externo de $E = 2.0 \text{ mV}/\text{\AA}$, e constantes de amortecimento (a) $\lambda = 0.0 \text{ as}^{-1}$ e (b) $\lambda = 1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$.

Por fim, em complemento ao que foi discutido no parágrafo anterior, tem-se a Figura 44 que apresenta o IPR em função do tempo, para diferentes sistemas de oligoacenos na presença de campo elétrico externo de intensidade $E = 2.0 \text{ mV}/\text{\AA}$, com ausência de fator de amortecimento (painel (a)) e na presença de fator de amortecimento $\lambda = 1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$ (painel (b)). Interessante observar que em ambos os casos, na presença ou ausência do fator de amortecimento, o comportamento do IPR em função do tempo é similar para todos os sistemas investigados. Inicialmente, o pólaron em seu estado fundamental se expande de maneira a saltar, pela primeira vez, a barreira de potencial. Por este motivo, nos primeiros 500 fs de simulação, o IPR decai para aproximadamente 0.35, quando consegue executar o salto de uma molécula para outra, e se contrai novamente. Nesse momento de relaxação-contração o pólaron faz o primeiro movimento de uma molécula para outra. Note que a partir de 1.5 ps de

simulação a localização inicia um processo de contração-relaxação que possui a mesma natureza ao longo do restante da simulação, que é devido ao fato do movimento estar sendo desenvolvido tanto pela presença do campo elétrico quanto pela própria inércia do pólaron uma vez que o movimento foi iniciado. A natureza oscilatória é devida ao pólaron se contrair quando em uma única molécula e se expandir para que ocorra o transporte para a molécula vizinha, onde após o transporte se contrai novamente, seguindo este padrão. Em comparação, o IPR de acordo com a ausência (painel (a)) ou presença (painel (b)) da constante de amortecimento, tem-se que a variação oscilatória do IPR para sistemas com presença de fator de amortecimento ocorre de maneira mais lenta e isso pois parte da energia cinética associada ao movimento do pólaron passa então a ser dissipada pelo termo de amortecimento. Como o pólaron se contrai e se expande no processo de transporte de uma molécula para outra, quanto menor for a distância percorrida durante o tempo de simulação, mais lentos serão os processos de contração-relaxação do pólaron.

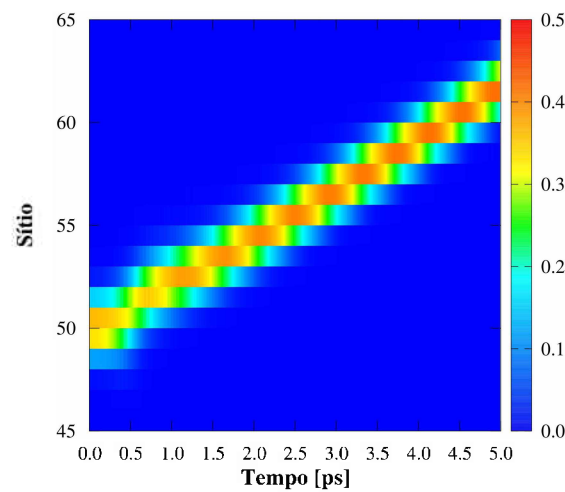
4.2.2 Dinâmica em Cristais de Pentaceno

Como já mencionado anteriormente, tanto a parte estática quanto a parte dinâmica deste trabalho abordaram dois conjuntos essenciais de parâmetros. Na seção 4.2.1 foram apresentados os resultados dos cálculos de dinâmica para diferentes sistemas de oligoacenos em cadeias unidimensionais, utilizando os parâmetros das Tabelas 1, 2 e 3. Nesta seção serão apresentados os cálculos realizados para um segundo conjunto de parâmetros, no qual as propriedades estáticas foram discutidas na Seção 4.1.3, que estão expostos na Tabela 6. É importante ressaltar que as propriedades do pólaron, tais como E_p e IPR sofrem alterações de acordo com a dimensão da rede. Para sistemas bidimensionais, a seção 4.1.3 discute que a energia de formação é da ordem de $E_p = 40$ meV e o IPR é aproximadamente 0.69. Já para sistemas unidimensionais com 100 sítios tem se com $E_p = 27.46$ meV e $IPR = 0.45$. Nesta parte do trabalho, foram estudados os efeitos de campo elétrico, anisotropia e temperatura no transporte de carga em cristais uni e bidimensionais de pentaceno.

De acordo com o segundo conjunto de parâmetros (Tabela 6), a Figura 45 mostra a densidade de carga molecular, enquanto que a Figura 46 mostra os deslocamento intramoleculares, u_j (painel (a)) e os comprimentos de ligação intermoleculares, $v_{j+1} - v_j$ (painel (b)), para simulação com 5 ps de duração, sobre influência de campo elétrico externo com intensidade $E = 3.0$ mV/Å, em uma cadeia de 100 sítios com condições de contorno periódicas. Nesta simulação o pólaron possui velocidade de saturação de $v = 8.24$ Å/ps e IPR médio de 0.4723 no último picossegundo de simulação. Interessante notar que no estado fundamental, o pólaron possui IPR de aproximadamente 0.45. Portanto, houve um aumento na localização do pólaron de

Tabela 6 – Segundo conjunto de parâmetros utilizados nas simulações de dinâmica para cristais de pentaceno uni e bidimensionais.

Parâmetro	Valor	Unidade
M_1	2.88×10^{10}	$\text{eV}(\text{as}/\text{\AA})^2$
M_2	5.76×10^{10}	$\text{eV}(\text{as}/\text{\AA})^2$
K_1	14.0	$\text{eV}/\text{\AA}^2$
K_2	0.9	$\text{eV}/\text{\AA}^2$
α_1	1.8	$\text{eV}/\text{\AA}$
$\alpha_2^{x,y}$	0.4	$\text{eV}/\text{\AA}$
$J_0^{x,y}$	50	meV

Figura 45 – Dinâmica da densidade de carga molecular em uma cadeia unidimensional de pentaceno, com 100 sítios, sob influência de campo elétrico externo de intensidade $E = 3.0 \text{ mV}/\text{\AA}$.

acordo com o tempo de simulação, uma vez que o campo elétrico é responsável por comprimir e localizar a carga. Note ainda, na Figura 45, a carga tende a se concentrar com a evolução do tempo. As Figuras 46(a) e 46(b) mostram as deformações de rede já esperadas para estes casos, discutidos anteriormente, onde as deformações intramolecular e os comprimentos de ligação intermoleculares de maior intensidade se encontram acompanhando a carga molecular, típico da própria definição de pólaron, sendo que no regime intramolecular a rede continua vibrando após a passagem do sítio, enquanto que no âmbito intermolecular o processo de transporte do pólaron emite fônons na direção oposta ao movimento da carga molecular.

4.2.2.1 Efeitos de anisotropia na dinâmica de pólarons

Acima foram apresentados os elementos presentes na dinâmica unidimensional apenas com a influência de campo elétrico externo. Para apresentação dos resultados referentes a dinâmica, em sistemas bidimensionais, é necessário compreender como é

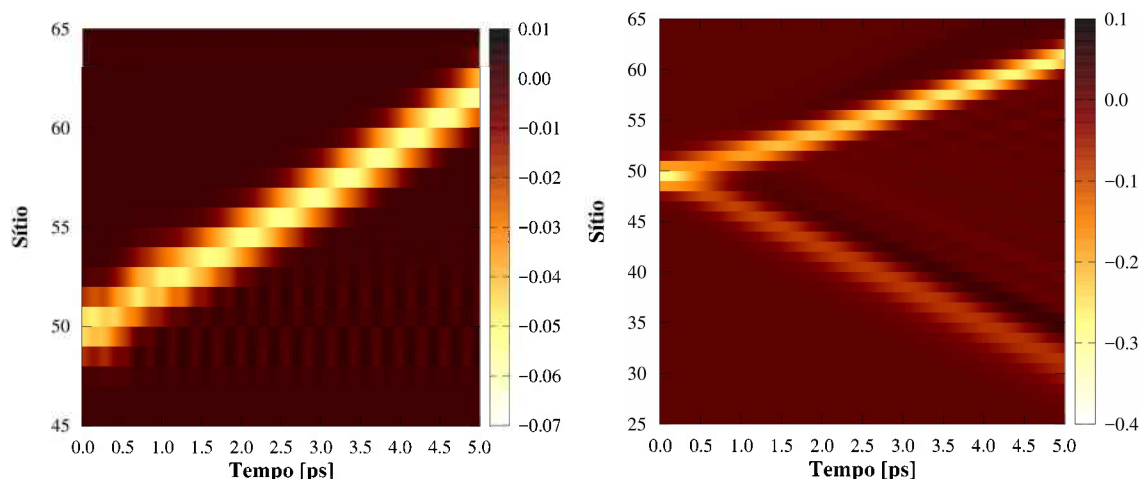


Figura 46 – Dinâmica de pólaron em cadeia unidimensional de pentaceno, com 100 sítios, sob influência de campo elétrico externo de intensidade $E = 3.0$ mV/Å. (a) Distorções intramoleculares, u_j , e (b) comprimentos de ligação intermoleculares, $v_{j+1} - v_j$.

realizado o movimento em duas dimensões de acordo com o modelo aqui utilizado.

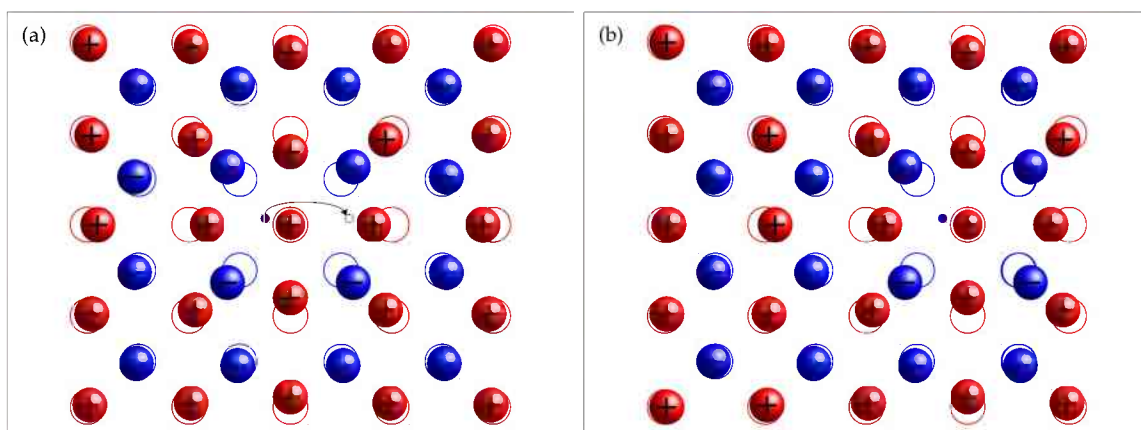


Figura 47 – Processo de transporte de carga molecular, em uma rede bidimensional. (a) Pólaron e deformações de rede nas direções x e y antes do transporte. (b) Pólaron e deformações de rede nas direções x e y após o transporte.

A Figura 47 detalha qualitativamente como se dá o processo de transporte em redes bidimensionais em relação aos comprimentos de ligação intermoleculares. Nessa figura é exemplificado o transporte onde o pólaron passa da linha vertical central para a linha vertical imediatamente a direita, representando o processo de transporte na direção x . De acordo com os comprimentos de ligação intermoleculares, pode-se observar que em x (direção de transporte do pólaron) os comprimentos de ligação sofrem alteração apenas de intensidade, ou seja, somente as compressões maiores do comprimento de ligação são transportados juntamente com o pólaron na rede. Porém, a compressão dos comprimentos de ligação em y são todos transportados, de uma só vez, juntamente com o pólaron, neste caso, a massa efetiva do pólaron se torna

proibitivamente grande para seu transporte. Dessa forma, em sistemas isotrópicos ($J_0^x = J_0^y$ e $\alpha_2^x = \alpha_2^y$) não ocorre a dinâmica do pólaron, de acordo com o modelo utilizado, como será melhor apresentado posteriormente, nos estudos de anisotropia. Assim, o movimento de pólarons de acordo com o modelo aqui utilizado só ocorre em sistemas anisotrópicos, onde $J_0^y < J_0^x$ e/ou $\alpha_2^y < \alpha_2^x$ (para movimento na direção x), pois a compressão dos comprimentos de ligação em y são consideravelmente menores e, conseqüentemente, a massa efetiva também será menor.

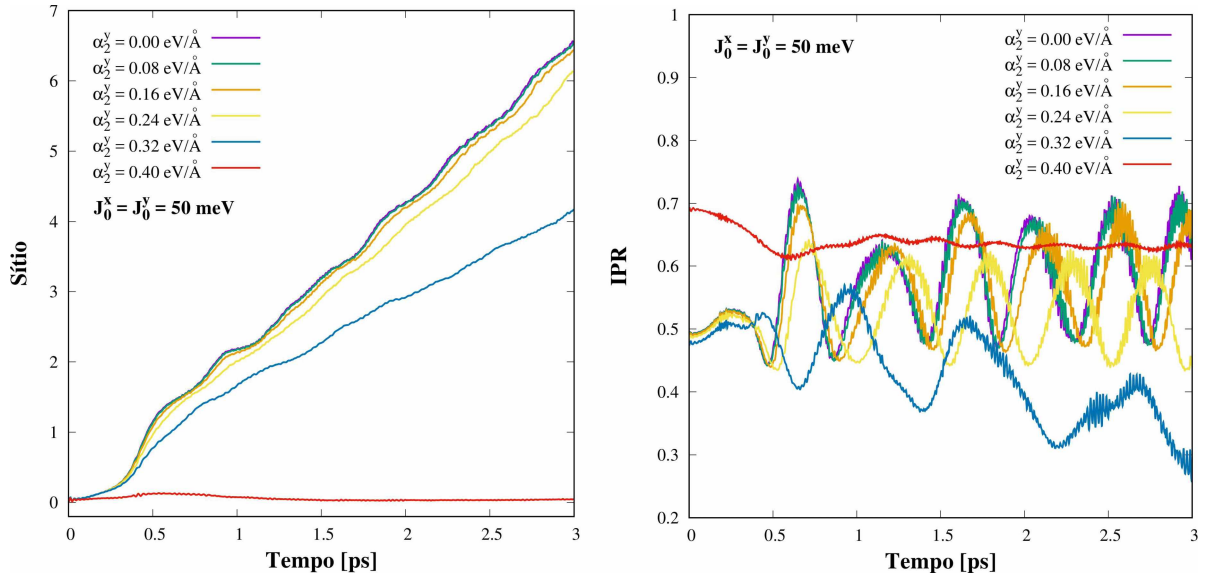


Figura 48 – (a) Trajetória do pólaron e (b) razão de participação inversa (IPR), em sistemas bidimensionais (20×20) de pentaceno, para diferentes graus de anisotropia do acoplamento elétron fônon, com $\alpha_2^x = 0.40 \text{ eV/\AA}$ e $J_0^x = J_0^y = 50 \text{ meV}$.

A Figura 48 apresenta a trajetória do pólaron (painel (a)) e o IPR (painel (b)) em função do tempo, para sistemas bidimensionais, em diferentes graus de anisotropia em relação ao acoplamento elétron-fônon intermolecular, onde foi fixado $\alpha_2^x = 0.40 \text{ eV/\AA}$, de acordo com o que foi estudado na Seção 4.1.3, e se alterou sistematicamente os valores de α_2^y , iniciando seu valor em 0.0 eV/\AA (maior grau de anisotropia) até 0.40 eV/\AA (menor grau de anisotropia, sistema isotrópico), ao passo de 0.08 eV/\AA (20% de α_2^x). A partir da figura em questão, em relação a trajetória do pólaron (painel (a)), pode-se observar que para sistemas com maior grau de anisotropia, o transporte acontece com maior fluidez, devido ao que foi explicado anteriormente em relação a massa efetiva das compressões do comprimento de ligação das moléculas na direção y . Observa-se ainda que para valor de α_2^y menores que 60% do valor de α_2^x , o transporte ocorre de maneira similar, não alterando consideravelmente sua trajetória. Para $\alpha_2^y = 0.32 \text{ eV/\AA}$ (80% de α_2^x), o pólaron se move porém alcançando uma quantidade menor de sítios, sentindo o efeito de isotropia. Para o sistema isotrópico, $\alpha_2^x = \alpha_2^y$, tem-se que o pólaron não é móvel. Em relação ao IPR (painel (b)), observa-se

claramente o que foi discutido acerca da estabilidade de pólarons, na Figura 33, onde o pólaron possui IPR de aproximadamente 0.69 para o caso isotrópico, sendo que este valor decai para aproximadamente 0.50 para qualquer grau de anisotropia. É interessante observar que o caso em que $\alpha_2^y = 0.32 \text{ eV/\AA}$, apesar de haver movimento do pólaron, seu IPR decai para valores aproximados de 0.30, perdendo sua estabilidade de acordo com a dinâmica. Para o caso isotrópico, o IPR decai para aproximadamente 0.65 e se mantém oscilando em um processo de contração-relaxação, tentando saltar a barreira de potencial para realização do transporte. Para graus de anisotropia mais alto, o IPR segue o comportamento padrão para pólarons estáveis em transporte.

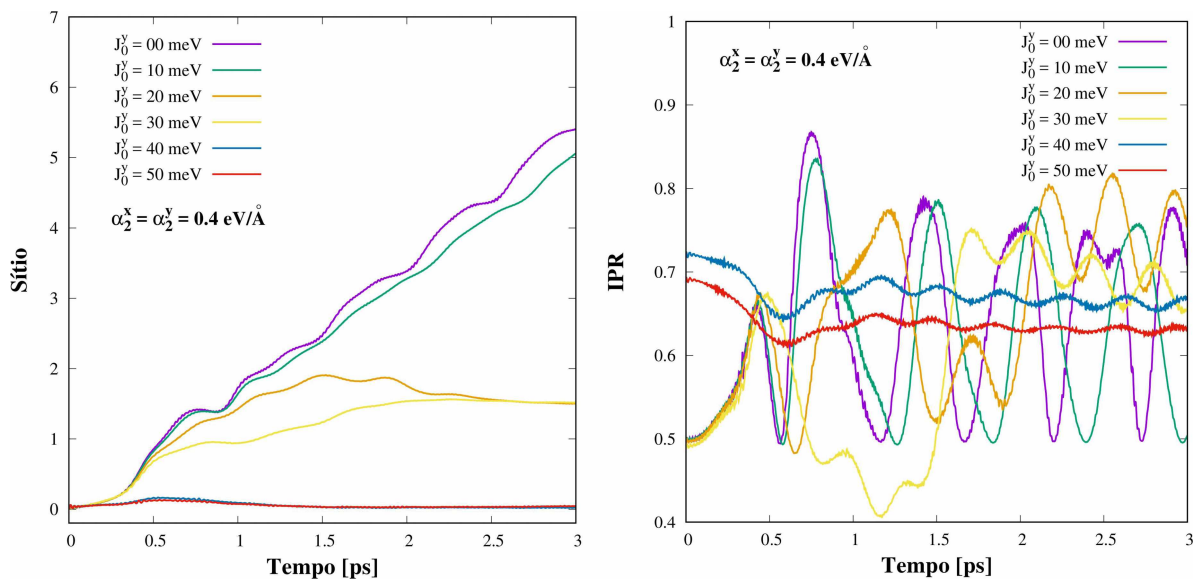


Figura 49 – (a) Trajetória do pólaron e (b) razão de participação inversa (IPR), em sistemas bidimensionais (20×20) de pentaceno, para diferentes graus de anisotropia da integral de transferência, com $J_0^x = 50 \text{ meV}$ e $\alpha_2^x = \alpha_2^y = 0.40 \text{ eV/\AA}$.

A Figura 49 apresenta a trajetória do pólaron (painel (a)) e o IPR (painel (b)) para diversos graus de anisotropia em relação a integral de transferência, onde fixado $J_0^x = 50 \text{ meV}$, variou-se J_0^y de 0 (caso mais anisotrópico) a 50 meV (caso isotrópico). É interessante notar que, na trajetória do pólaron (painel (a)), o transporte ocorre de maneira homogênea e fluída apenas para os casos de maior anisotropia, onde J_0^y corresponde a no máximo 20% de J_0^y , mostrando que o transporte é maior afetado pela isotropia em relação a integral de transferência, portanto a massa efetiva do pólaron aumenta, com maior intensidade, com o aumento da integral de transferência. Para os valores de $J_0^y = 20$ e $J_0^y = 30 \text{ meV}$ o transporte ocorre, inicialmente, porém o pólaron para de se mover em aproximadamente 2 ps de simulação. Para $J_0^y = 40$ e $J_0^y = 50 \text{ meV}$, não há movimento do pólaron. Em relação ao IPR, tem-se uma concordância com o exposto na Figura 35, onde os valores de J_0^y de 0 a 30 meV correspondem a pólaron menos localizados (porém, ainda pólarons estendidos) em relação aos outros

valores de J_0^y . Os sistemas mais anisotrópicos possuem comportamento similar em relação a evolução do IPR no tempo. Os valores intermediários, J_0^y iguais a 20 e 30 meV, mostram um comportamento similar de IPR, onde nota-se que o pólaron tende a se relaxar e contrair consideravelmente mais que os casos de maior anisotropia, devido as tentativas de saltar a barreira de potencial e, ainda, para $J_0^y = 30$ meV o pólaron perde a estabilidade durante a dinâmica. Os casos de menor anisotropia, J_0^y igual a 40 ou 50 meV, possuem comportamentos similares, o processo de compressão-relaxação, porém com intensidade relativamente pequena.

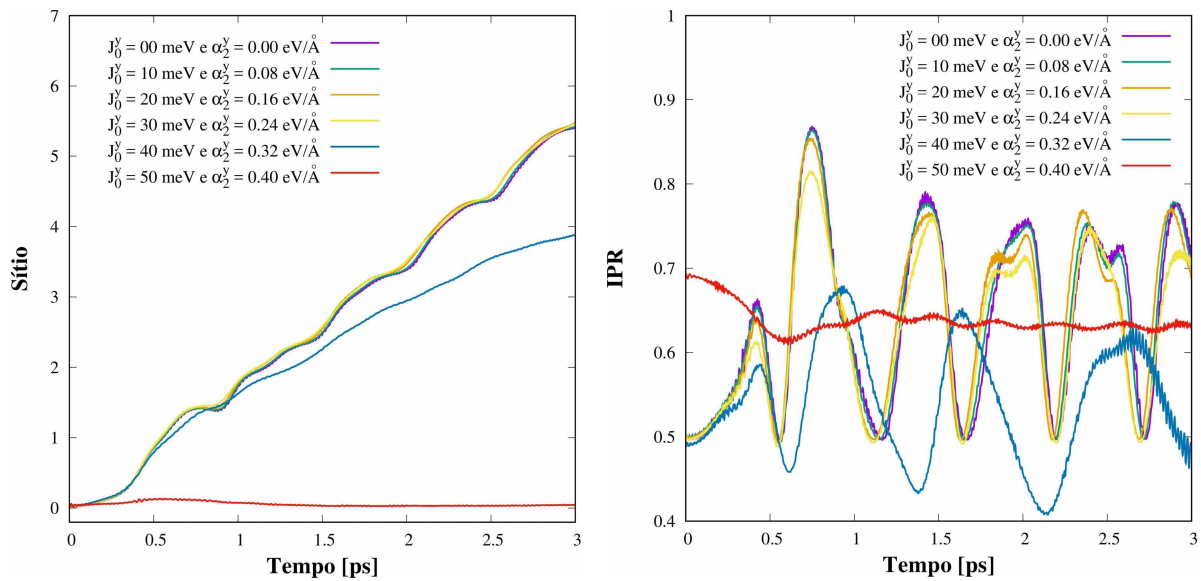


Figura 50 – (a) Trajetória do pólaron e (b) razão de participação inversa (IPR), em sistemas bidimensionais (20×20) de pentaceno, para diferentes graus de anisotropia da integral de transferência e acoplamento elétron-fônon intermolecular, com $J_0^x = 50$ meV e $\alpha_2^x = 0.40$ eV/Å.

Uma vez que pode ser observado movimento do pólaron com anisotropia apenas em um dos parâmetros de integral de transferência e acoplamento elétron-fônon, bem como não há transporte nos casos isotrópicos em relação aos dois parâmetros, é válido supor que ao se unir ambos os tipos de anisotropias, pode-se obter parâmetros onde haja o transporte com menores graus de anisotropia, uma vez que sistemas com um alto grau de anisotropia tende a se comportar como um sistema unidimensional. Ainda, se a integral de transferência é menor em uma das direções, é aceitável que o acoplamento intermolecular naquela direção também o seja. A fim de compreender esse fenômeno de anisotropia em ambos os parâmetros, simultaneamente, a Figura 50 trás a trajetória do pólaron (painel (a)) e a razão de participação inversa (painel (b)) em função do tempo, para diferentes graus de anisotropia em relação a integral de transferência e ao acoplamento elétron-fônon intermolecular, simultaneamente, onde foram fixados $J_0^x = 50$ meV e $\alpha_2^x = 0.40$ eV/Å, sendo os mesmos parâmetros na direção y variados em valores percentuais dos valores na direção x , de 0 a 100%, com um passo

Tabela 7 – Velocidades de saturação do pólaron em função do grau de anisotropia em relação a integral de transferência, ao acoplamento elétron fônon intermolecular e em relação a ambos os parâmetros

β	Velocidade [ps/Å]		
	$J_0^y = \beta J_0^x$ [meV]	$\alpha_2^y = \beta \alpha_2^x$ [eV/Å]	$J_0^y = \beta J_0^x$ [meV] e $\alpha_2^y = \beta \alpha_2^x$ [eV/Å]
0.0	7.845	8.464	7.845
0.2	6.236	8.329	6.732
0.4	3.318	7.984	6.672
0.6	2.498	7.434	6.549
0.8	2.210	5.221	4.883
1.0	2.232	2.232	2.232

de 20%. Pode-se notar que em relação a trajetória do pólaron, os valores de J_0^y e α_2^y que correspondem até 60% dos valores de J_0^x e α_2^x , respectivamente, não sofrem alteração significativa no âmbito do transporte. Para valores da direção y correspondentes de 80% dos valores na direção y , o transporte é retardado em mais de um sítio no tempo de simulação, enquanto que no caso isotrópico não há movimento. Em relação ao IPR (painel (b)), nota-se que os casos de maior anisotropia possuem comportamentos similares e esperados para pólarons em transporte, enquanto que o valor de $J_0^y = 40$ meV e $\alpha_2^y = 0.32$ eV/Å (80% de J_0^x e α_2^x) o pólaron perde a estabilidade com o tempo de simulação, estando o caso isotrópico de acordo com as discussões feitas anteriormente.

Por fim, a Tabela 7 apresenta as velocidades de saturação do pólaron nos três casos estudados, e para todos os graus de anisotropia abordados. Claramente se confirma o que foi discutido acima, onde para a anisotropia puramente na integral de transferência tem-se uma discrepância maior da velocidade. Para anisotropia em relação ao acoplamento elétron-fônon intermolecular se observa a maior velocidade de saturação. Por fim, para ambos os casos em conjunto, se obtém um pólaron com características bidimensionais e móvel. Assim, os parâmetros que melhor descrevem sistemas bidimensionais que não possuem sua trajetória afetada devido ao grau de isotropia são $J_0^y = 30$ meV e $\alpha_2^y = 0.24$ eV/Å.

4.2.2.2 Efeitos de Temperatura na Dinâmica de pólarons

Para a inclusão da temperatura, tem-se inicialmente uma rede unidimensional com 80 sítios obtida pelo RPROP, onde a temperatura varia de 50 a 400 K, ao passo de 50 K, em 10 ps de simulação, com campo elétrico igual a zero. Aqui o termo de amortecimento também é utilizado, porém as flutuações da rede são ativadas.

Um fator importante na dinâmica de pólarons na presença de temperatura é a constante de amortecimento que é responsável por manter a temperatura constante

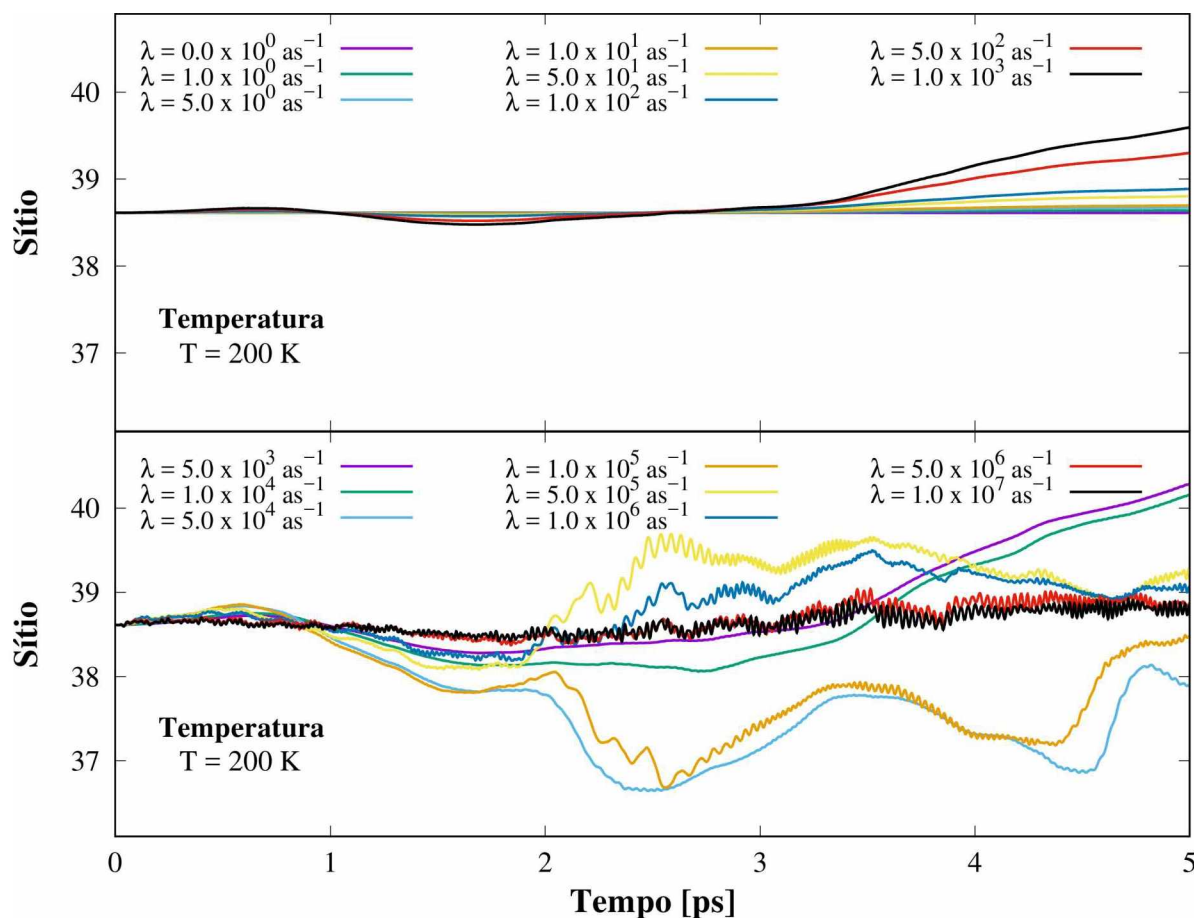


Figura 51 – Trajetória do pólaron no tempo, em uma cadeia unidimensional de penta-ceno com 80 sítios, para diferentes constantes de amortecimento λ , com campo elétrico $E = 0.0 \text{ mV}/\text{\AA}$.

no valor inicial da simulação. A Figura 51 apresenta a trajetória do pólaron em cadeias unidimensionais, variando as constantes de amortecimento de $\lambda = 0.0$ até $\lambda = 1.0 \times 10^7 \text{ as}^{-1}$. Aqui foi assumido que $\lambda_1 = \lambda_2$, denotando apenas por λ para fins de simplificação. Na figura, tem-se que para constante de amortecimento até $\lambda = 1.0 \times 10^2 \text{ as}^{-1}$ não ocorre a dinâmica do pólaron, para $\lambda = 5.0 \times 10^2$ e $\lambda = 1.0 \times 10^3 \text{ as}^{-1}$ o pólaron começa a se mover a partir de 3.5 ps de simulação. Com $\lambda = 5.0 \times 10^3$ e $\lambda = 1.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$ o pólaron se move a partir de aproximadamente 3.0 ps. O valor de $\lambda = 5.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$ o pólaron começa a se mover a partir de 1.0 ps de simulação, sendo o valor mais coerente de acordo com os parâmetros aqui utilizados, uma vez que valores maiores investigados observa-se que o pólaron começa a oscilar consideravelmente rápido ($\lambda = 1.0 \times 10^5 \text{ as}^{-1}$), perdendo a estabilidade, inclusive para valores maiores que $\lambda = 5.0 \times 10^5 \text{ as}^{-1}$ o pólaron se torna a cada incremento menos móvel. Portanto, para as simulações apresentadas a seguir, foram utilizados $\lambda = \lambda_1 = \lambda_2 = 5.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$.

A Figura 52 apresenta a trajetória do pólaron para diferentes temperaturas, em

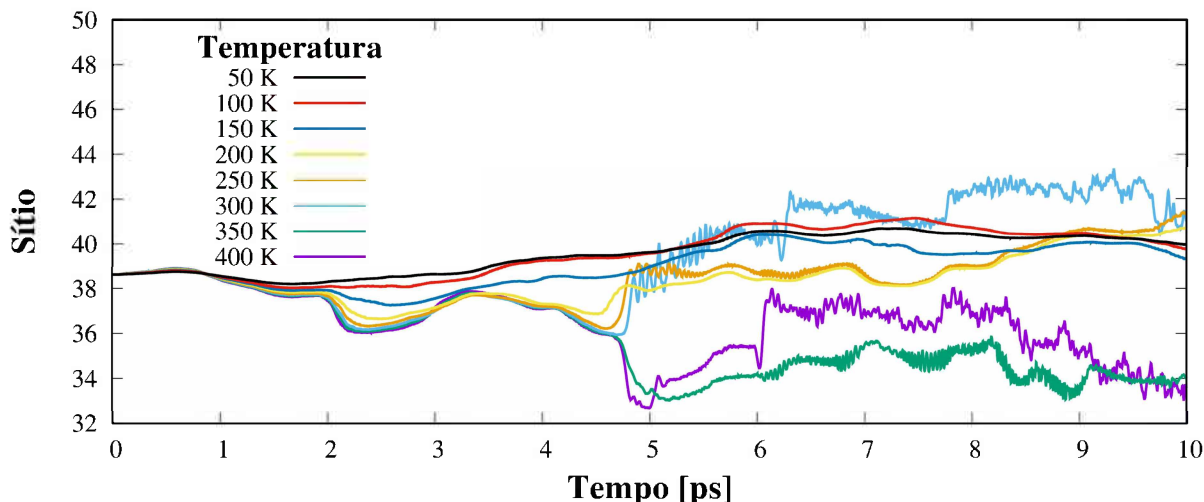


Figura 52 – Trajetória do pólaron no tempo, em uma cadeia unidimensional de pentaceno com 80 sítios, para diferentes temperaturas, com campo elétrico $E = 0.0 \text{ mV}/\text{\AA}$ e $\lambda = 5.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$.

10 ps de simulação. Na figura, observa-se claramente que na medida que se aumenta a temperatura, maiores são as distâncias percorridas pelo pólaron. Para temperaturas de $T = 50$ a $T = 200$ K, o pólaron permanece estável, realizando o transporte de maneira contínua e suave. Note que as vibrações da rede não direcionam o pólaron em apenas uma direção, como o campo elétrico, explicando a movimento tanto para a direita (para cima no gráfico) ou para a esquerda (para baixo no gráfico) na cadeia molecular. Para temperatura $T = 250$ K (curva alaranjada), o pólaron começa a apresentar vibrações maiores em espaços de tempo menores logo após 4 ps de simulação, de modo que para essa temperatura a rede possui uma vibração consideravelmente maior em relação aos casos anteriores, assim o centro de carga (centro do pólaron) se desloca muito rapidamente de um lugar para outro. Para temperaturas maiores que $T = 250$ K, observa-se que o pólaron se transporta de maneira muito oscilatória, mostrando que perdeu sua estabilidade.

A Figura 53 reafirma a discussão do parágrafo anterior, apresentando o IPR para diferentes temperaturas, de acordo com as trajetórias expostas na Figura 52. A Figura 53 mostra que para todas as temperaturas o pólaron se mantém localizado como um pólaron estendido até nos primeiros 4 ps de simulação. Para temperaturas até $T = 200$ K o pólaron se mantém estável e sem grandes variações de IPR em todo o tempo de simulação. Para temperaturas maiores que (e inclusive) $T = 250$ K, o IPR varia muito rapidamente com o tempo, onde o pólaron se espalha e se comprime em um curto espaço de tempo, claramente perdendo sua estabilidade devido as vibrações da rede, de modo que para temperatura $T = 300$ K o pólaron se expande de maneira que o IPR se aproxima de 0.20 nos últimos picossegundos de simulação, porém voltando a se concentrar novamente, porém com características claras de um pólaron dissociado, já

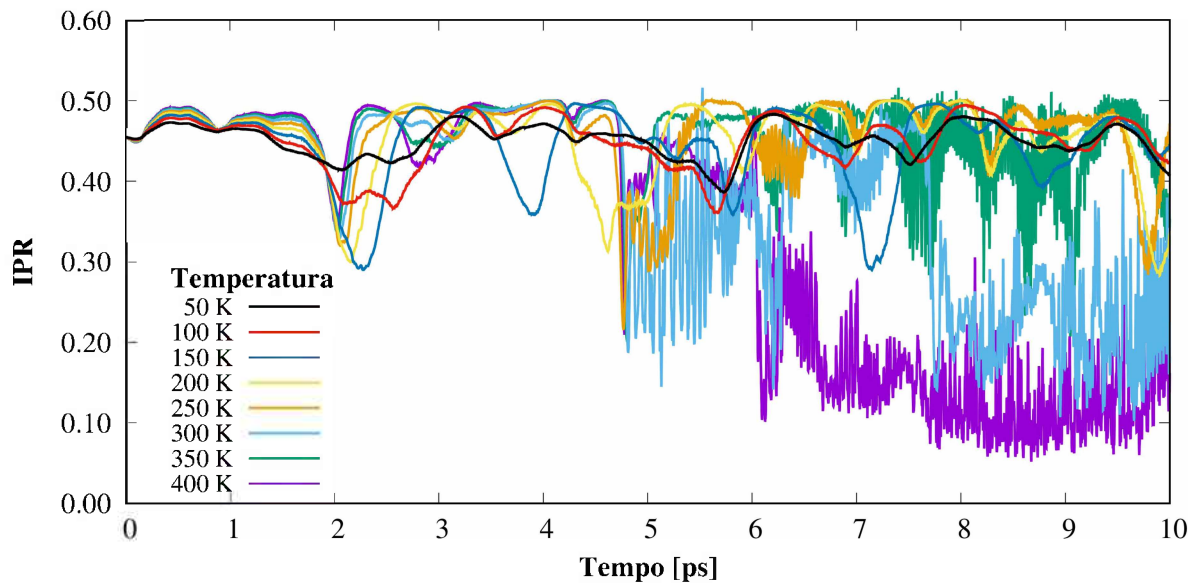


Figura 53 – IPR em função do tempo, em cadeias unidimensionais de pentaceno com 80 sítios, para diferentes temperaturas, com campo elétrico $E = 0.0 \text{ mV/\AA}$ e $\lambda = 5.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$.

para $T = 350$ e $T = 400$ K o pólaron possui IPR variando de 0.15 a 0.30 no primeiro caso e 0.10 a 0.20 no último caso, para os últimos picossegundos de simulação, valores onde o pólaron também se encontra dissociado.

5 Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho realizou-se uma investigação numérica sistemática com relação a estabilidade e dinâmica de pólarons em cristais moleculares orgânicos com presença de anisotropia, desordem, campo elétrico externo e efeitos de temperatura. A estabilidade e a dinâmica foram analisadas em cristais de naftaleno, antraceno, pentaceno, tetraceno e rubreno. Sendo que as análises em cristais de pentaceno foram realizadas com maior ênfase. O objetivo do trabalho foi investigar a maneira em que se dá a estabilidade de pólarons na presença dos fatores externos acima citados, bem como o pólon evolui no tempo na presença de campo elétrico externo e temperatura, de acordo com a densidade de carga molecular. Para isso, foi utilizado um modelo que leva em consideração as interações intramoleculares (modelo de Holstein) e, também, as interações intermoleculares (modelo de Peierls), simultaneamente, sendo nomeado como modelo de Holstein-Peierls. Este modelo é amplamente utilizado para o tratamento de estabilidade e dinâmica de portadores de carga em semicondutores orgânicos (74, 101, 105, 136, 168, 169, 170, 171).

Em relação aos resultados, estes foram divididos em duas partes, estabilidade e dinâmica, onde foram investigados inicialmente a estabilidade de pólarons em cristais de naftaleno, antraceno, pentaceno, tetraceno e rubreno. Um desafio no estudo da estabilidade do portador de carga no material é a obtenção de um conjunto adequado de parâmetros. Essencialmente, no modelo utilizado, os parâmetros mais importantes são as integrais de transferência intermoleculares, $J_0^{x,y}$, as constantes de força e acoplamentos elétron-fônon intra e intermoleculares, K_1 e α_1 , e K_2 e $\alpha_2^{x,y}$, respectivamente. As massas intra e intermoleculares são, também, parâmetros importantes, porém seu valor não é alterado drasticamente durante as investigações devido a grande precisão que se tem destes valores na literatura, sua única alteração é em relação a ordem de grandeza das massas intermoleculares, que em casos maiores simula cristais bidimensionais empacotados por outras camadas moleculares, devido o aumento na rigidez do sistema. Dessa forma, inicialmente foram utilizados parâmetros, presentes em outros estudos teóricos, para termos intramoleculares, enquanto que os valores intermoleculares foram obtidos a partir de cálculos realizados em comparação com dados experimentais de energia de formação de pólarons, E_p , e razão de participação inversa, IPR.

Após a realização da discussão dos parâmetros utilizados na primeira parte do estudo da estabilidade, foram apresentados a densidade de carga molecular e as deformações de rede que à acompanham, nos graus de liberdade intramolecular (distorções), $u_{i,j}$, e os graus de liberdade intermoleculares (comprimentos de ligação),

$v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x$ para a direção x , e $v_{i+1}^y - v_{i,j}^y$ para a direção y . É interessante mencionar que nos cálculos realizados as deformações se encontram essencialmente nos sítios onde a carga se encontra, mostrando que o modelo descreve de maneira coerente o próprio conceito de pólaron, onde a carga se acopla as deformações da rede.

Os estudos de estabilidade foram realizados em redes uni e bidimensionais, sendo mais enfatizado os sistemas em duas dimensões. Em ambas as realizações da investigação (estabilidade e dinâmica) foram utilizados dois conjuntos de parâmetros. Para o segundo conjunto de parâmetros, foram obtidos os valores das integrais de transferência de acordo com a literatura e as constantes de força foram calculadas de acordo com a expressão $K_{1,2} = \omega_{1,2}^2 M_{1,2}$, onde $\omega_{1,2}$ representa as frequências vibracionais intra ou intermoleculares, cujos valores foram obtidos de acordo com dados experimentais para cristais de pentaceno (162), que foi o sistema utilizado nos estudos do segundo conjunto de parâmetros. Os acoplamentos elétron-fônon foram obtidos a partir da comparação entre os valores de E_p e IPR.

Além do estudo dos parâmetros, foram investigados os efeitos de anisotropia no material, uma vez que semicondutores orgânicos são sistemas onde diversas propriedades físicas dependem da direção em que são analisadas. Também, é interessante considerar essa investigação observando que as distâncias de arranjo molecular não são iguais em todas as direções do sistema cristalino. Para tal estudo, foram analisados os efeitos na alteração dos valores intermoleculares $J_0^{x,y}$ e $\alpha_2^{x,y}$ nas diferentes direções. Observou-se que pólarons são mais estáveis em sistema com menor grau de anisotropia. Também, observa-se que o regime de parâmetros para se obter pólarons estáveis em sistemas com maior grau de anisotropia é maior, mas uma vez que o pólaron é estável em sistemas isotrópicos, a estabilidade obtida é maior que em sistema anisotrópicos. Esse conhecimento é de grande importância para o estudo da dinâmica de pólarons, onde foi constatado que uma maior localização não descreve um pólaron com maior mobilidade.

Outro fator de grande importância no âmbito de semicondutores orgânicos é a presença de desordem. É conhecido que cristais orgânicos puros são isolantes, tornando-se semicondutores a partir de processos de dopagem. A simulação de desordem prevê três tipos de mudanças nas estruturas cristalinas, que são defeitos (desordem involuntária), dopagem (desordem voluntária) ou ainda devidas a vibrações térmicas. Neste trabalho foram investigadas as desordens intramoleculares, ao se variar de acordo com uma distribuição gaussiana de valores aleatórios as energias internas dos sítios para diferentes intensidades, e desordens intermoleculares, ao se variar também por valores aleatórios gaussianos as integrais de transferências em cada sítio da rede, juntamente com efeitos de anisotropia, uma vez que os valores gaussianos aleatórios foram tomados em sementes diferentes para ambas as direções.

Nos cálculos realizados, observou-se que a medida que se aumenta as intensidades de desordens intramoleculares, a energia de formação do pólaron diminui consideravelmente, mostrando que os próprios efeitos de desordem intramolecular atuam como um fator de desestabilização do portador de carga no material. Já desordens intermoleculares aumentam a energia de formação, de modo que, na média, o pólaron é sempre estável para desordem intermolecular.

Os estudos de estabilidade, mostraram que existem quatro formas bem definidas em relação a presença de pólarons (ou não) nos sistemas, como elétron livre (não há formação de pólarons), poláron metaestável, onde há características de formação de pólaron mas a polarização ocorre a partir de uma configuração onde o pólaron não é estável, os pólarons estendidos, onde o pólaron é estável possui a maior porção da carga molecular centrada em uma única molécula e o restante distribuída entre os primeiros vizinhos, e o pólaron concentrado, onde a carga molecular se concentra essencialmente em uma única molécula. Para o conjunto de parâmetros obtidos a partir dos cálculos realizados, observou-se que independente do tamanho do cristal e de sua dimensionalidade, a solução é de um pólaron estendido, que é uma típica configuração em sistemas no modelo de Holstein-Peierls.

A partir das geometrias obtidas nos cálculos referentes a estabilidade de pólarons em cristais orgânicos, foram realizadas os estudos acerca da dinâmica desses portadores de carga. Assim como na parte estática, a dinâmica foi realizada em duas fases, para dois conjuntos diferentes de parâmetros, onde a primeira fase contou com investigação em sistemas unidimensionais na presença de um fator de amortecimento, que simula os efeitos de fricção nos materiais, e sob influência de campo elétrico externo, utilizando moléculas de naftaleno, antraceno, pentaceno, tetraceno e rubreno. Para a segunda fase da investigação, foram utilizados sistemas uni e bidimensionais de pentaceno, na presença de anisotropia, temperatura e campo elétrico externo.

No primeiro caso, foi investigado a influência da constante de amortecimento nas propriedades dinâmicas do pólaron em cristais de pentaceno, constatando que a trajetória e, conseqüentemente, a velocidade de saturação da quase-partícula são inversamente proporcionais ao fator de amortecimento. Após entender a natureza do fator de amortecimento para cristais de pentaceno, foi investigada a trajetória do pólaron para os outros tipos de cristais utilizados no estudo, na presença deste fator. Constatou-se que essa constante causa o mesmo efeito de retardamento na trajetória do pólaron em todos os sistemas.

Analisando a velocidade de saturação do pólaron para os sistemas de interesse, bem como na presença da constante de amortecimento, o naftaleno é o sistema de maior velocidade de saturação, enquanto o rubreno consiste no cristal de menor velocidade. Vale mencionar que uma combinação bem definida entre os parâmetros de integral de

transferência e acoplamento elétron-fônon resultam em maiores velocidades.

É interessante mencionar que o fator de amortecimento não tem influência considerável na localização do pólaron ao longo da dinâmica, uma vez que o valor não se altera consideravelmente na ausência ou presença da força dissipativa. Curiosamente, o pólaron se mantém estável para valores altos de campo elétrico, uma vez que foi relatado que em sistemas bidimensionais o pólaron perde sua estabilidade para valores menores que os reportados neste trabalho, levando a concluir que o pólaron é dinamicamente mais estável em sistemas unidimensionais.

Na segunda fase dos estudos em relação a dinâmica, foram consideradas redes uni e bidimensionais de pentaceno de acordo com as geometrias obtidas e discutidas para o mesmo conjunto de parâmetros nos estudos de estabilidade. Foi discutida a dinâmica unidimensional, na presença de campo elétrico externo, que relatou velocidades de saturação do pólaron de 8.24 Å/ps, bem como as deformações intramoleculares e os comprimentos de ligação intermoleculares da cadeia, mostrando que as deformações de rede se movem juntamente com a carga molecular no material.

No que diz respeito aos sistemas bidimensionais, foi constatado que no presente modelo, em sistemas isotrópicos, não há transporte devido a alta massa efetiva do pólaron. A partir disso foram estudados casos de anisotropia em relação a dinâmica. Observou-se que a velocidade do pólaron aumenta de acordo com o grau de anisotropia do sistema e, ainda, ao se unir a anisotropia em relação a ambos os parâmetros, $J_0^{x,y}$ e $\alpha_2^{x,y}$, existem graus de anisotropia que não afetam consideravelmente a natureza bidimensional do pólaron e a velocidade é parecida com os sistemas unidimensionais. Realizou-se ainda um estudo frente ao IPR ao longo da dinâmica em sistemas com presença de anisotropia, onde foi obtido que para sistemas com pouco grau de anisotropia, onde existe transporte, o pólaron se dissocia ao longo da dinâmica, concluindo-se que para sistemas com baixo grau de anisotropia, no presente modelo, a dinâmica do portador de carga não ocorre.

Por fim, foram estudados os efeitos de temperatura em sistemas unidimensionais. A escolha de sistemas em uma dimensão é devida a questões de visualização, uma vez que a temperatura é simulada no presente modelo pela inserção de forças aleatórias gaussianas em ambas as direções (x e y), a visualização da dinâmica na presença de temperatura em sistemas bidimensionais seriam pouco ilustrativas. Foi considerada uma rede com 80 sítios, centrando o pólaron no meio da cadeia variando as temperaturas de 50 a 400 K, onde foi mostrado que para temperaturas maiores que 250 K o pólaron perde a estabilidade após 4 ps de simulação. Um estudo sobre o IPR em função do tempo para diferentes regimes de temperatura também foi obtido a fim de confirmar a constatação anterior. Nos primeiros 4 ps de simulação todos os regimes de temperatura contaram com pólarons estáveis. Um importante fator no quesito da

temperatura é o estudo da constante de amortecimento, de modo que foram realizadas dinâmicas para diferentes valores da constante, variando de 0 a 1.0×10^7 as^{-1} , obtendo assim um valor para que a dinâmica na presença de temperatura possa ocorrer.

A partir dos resultados deste trabalho, observou-se que a estabilidade e dinâmica de pólarons em cristais moleculares orgânicos esta diretamente ligada aos parâmetros citados no início deste capítulo, sendo que diversos fatores influenciam no transporte de carga destes materiais, tais como desordem, anisotropia, dimensionalidade, campo elétrico e temperatura. Assim, é de fundamental importância entender estes fatores para obter melhores descrições de sistemas reais. Por fim, esses resultados podem contribuir para o entendimento dos processos de condutividade nestes materiais que possuem inúmeras aplicações no âmbito da eletrônica orgânica.

Como perspectivas de trabalhos futuros, é interessante investigar os efeitos de transporte em direções diagonais, aumentando de três para cinco os graus de liberdade em relação ao transporte, podendo assim descrever com melhor representatividade sistemas reais. Também é pretendido o estudo de mais de uma quase-partícula no material, incluindo a possibilidade do estudo de éxcitons e bipólarons em cristais orgânicos. O estudo de outros materiais também é almejado, principalmente no âmbito do modelo de Holstein-Peierls, com interações intra e intermoleculares, como o politiofeno, por exemplo. Estudos acerca da dinâmica em redes com presença de desordem, campo elétrico dinâmico, e anisotropia em relação as constantes de força também são trabalho pretendidos. É importante buscar complementar os modelos estudados a fim de se obter resultados que se aproximem ao máximo de valores experimentais e assim poder contribuir para melhorar a qualidade de dispositivos optoeletrônicos que possuem em sua essência o transporte dos portadores de carga em materiais orgânicos.

Referências

- 1 SHIRAKAWA, H.; MCDIARMID, A.; HEEGER, A. Twenty-five years of conducting polymers. *Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, v. 2003, n. 1, p. 1–4, 2003.
- 2 EPSTEIN, A. J.; MILLER, J. S. Linear-chain conductors. *Scientific American*, v. 241, p. 52–61, 1979.
- 3 KLINGSBERG, E. The 1, 3-dithiolium cation and some related dithioles. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 86, n. 23, p. 5290–5292, 1964.
- 4 GRUBBS, R. H. Olefin-metathesis catalysts for the preparation of molecules and materials (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 45, n. 23, p. 3760–3765, 2006.
- 5 MELO, C. P. de. Polímeros condutores. v. 6, n. 36, p. 38 – 47.
- 6 SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Preparation and morphology of as-prepared and highly stretch-aligned polyacetylene. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 1, n. 2, p. 175–184, 1980.
- 7 SHIRAKAWA, H. Nobel lecture: The discovery of polyacetylene film—the dawning of an era of conducting polymers. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 73, n. 3, p. 713, 2001.
- 8 SHIRAKAWA, H.; IKEDA, S. Infrared spectra of poly (acetylene). *Polymer Journal*, Nature Publishing Group, v. 2, n. 2, p. 231–244, 1971.
- 9 SHIRAKAWA, H.; ITO, T.; IKEDA, S. Electrical properties of polyacetylene with various cis-trans compositions. *Macromolecular Chemistry and Physics*, Wiley Online Library, v. 179, n. 6, p. 1565–1573, 1978.
- 10 CHIANG, C. et al. Conducting polymers: halogen doped polyacetylene. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 69, n. 11, p. 5098–5104, 1978.
- 11 CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical review letters*, APS, v. 39, n. 17, p. 1098, 1977.
- 12 MACDIARMID, A. G. “synthetic metals”: A novel role for organic polymers (nobel lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 40, n. 14, p. 2581–2590, 2001.
- 13 MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Synthetic metals*, Elsevier, v. 125, n. 1, p. 11–22, 2001.
- 14 HEEGER, A. J. Semiconducting polymers: the third generation. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 7, p. 2354–2371, 2010.
- 15 HEEGER, A. J. Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 73, n. 3, p. 681, 2001.

- 16 BURROUGHES, J. et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*, Springer, v. 347, n. 6293, p. 539–541, 1990.
- 17 FRIEND, R. et al. Electroluminescence in conjugated polymers. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 397, n. 6715, p. 121, 1999.
- 18 GREENHAM, N. et al. Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities. *Nature*, Springer, v. 365, n. 6447, p. 628–630, 1993.
- 19 LI, G. et al. High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 4, n. 11, p. 864, 2005.
- 20 MA, W. et al. Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 15, n. 10, p. 1617–1622, 2005.
- 21 SIRRINGHAUS, H. et al. Two-dimensional charge transport in self-organized, high-mobility conjugated polymers. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 401, n. 6754, p. 685, 1999.
- 22 SIRRINGHAUS, H.; TESSLER, N.; FRIEND, R. H. Integrated optoelectronic devices based on conjugated polymers. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 280, n. 5370, p. 1741–1744, 1998.
- 23 FORREST, S. R. The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 428, n. 6986, p. 911–918, 2004.
- 24 HEEGER, A. J.; MACDIARMID, A. G.; SHIRAKAWA, H. The nobel prize in chemistry, 2000: conductive polymers. *Stockholm, Sweden: Royal Swedish Academy of Sciences*, p. 1–16, 2000.
- 25 SHAW, J. M.; SEIDLER, P. F. Organic electronics: introduction. *IBM Journal of Research and Development*, IBM, v. 45, n. 1, p. 3–9, 2001.
- 26 OLIVIER, Y. *Charge Transport in Organic Conjugated Materials: From the Molecular to the Macroscopic Picture*. Tese (Doutorado) — Université de Mons-Hainaut, 2008.
- 27 LEE, H. K. H. et al. Organic photovoltaic cells—promising indoor light harvesters for self-sustainable electronics. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, 2018.
- 28 SUN, Y.; LIU, Y.; ZHU, D. Advances in organic field-effect transistors. *Journal of materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 15, n. 1, p. 53–65, 2005.
- 29 HOLLIDAY, S.; LI, Y.; LUSCOMBE, C. Recent advances in high performance donor-acceptor polymers for organic photovoltaics. *Progress in Polymer Science*, Elsevier, 2017.
- 30 HUITEMA, H. E. A. et al. Active-matrix displays driven by solution-processed polymeric transistors. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 14, n. 17, p. 1201–1204, 2002.

- 31 MITSCHKE, U.; BÄUERLE, P. The electroluminescence of organic materials. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 7, p. 1471–1507, 2000.
- 32 TANG, C. W.; VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Applied physics letters*, AIP, v. 51, n. 12, p. 913–915, 1987.
- 33 BALDO, M. A. et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 395, n. 6698, p. 151–154, 1998.
- 34 HELFRICH, W.; SCHNEIDER, W. Recombination radiation in anthracene crystals. *Physical Review Letters*, APS, v. 14, n. 7, p. 229, 1965.
- 35 ZHAO, F.; MA, D. Approaches to high performance white organic light-emitting diodes for general lighting. *Materials Chemistry Frontiers*, Royal Society of Chemistry, 2017.
- 36 Boy Genius Report (BGR). <<http://bgr.com/2016/05/25/samsung-galaxy-x-foldable-smartphone/>>. Acessado em 16 de Novembro de 2017.
- 37 GASPAR, D. J.; POLIKARPOV, E. *OLED fundamentals: materials, devices, and processing of organic light-emitting diodes*. [S.l.]: CRC Press, 2015.
- 38 CHANG, Y.-L. *Efficient Organic Light Emitting-Diodes (OLEDs)*. [S.l.]: CRC Press, 2015.
- 39 Match Observatory. <<http://matchobservatory.eu/?p=946>>. Acessado em 16 de Novembro de 2017.
- 40 LIN, Y.; LI, Y.; ZHAN, X. Small molecule semiconductors for high-efficiency organic photovoltaics. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 41, n. 11, p. 4245–4272, 2012.
- 41 BAGHER, A. M. Comparison of organic solar cells and inorganic solar cells. *Int J Renew Sustain Energy*, v. 3, p. 53–58, 2014.
- 42 ZHOU, J. et al. Solution-processed and high-performance organic solar cells using small molecules with a benzodithiophene unit. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 135, n. 23, p. 8484–8487, 2013.
- 43 DOU, L. et al. 25th anniversary article: a decade of organic/polymeric photovoltaic research. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 25, n. 46, p. 6642–6671, 2013.
- 44 COROPCEANU, V. et al. Charge transport in organic semiconductors. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 107, n. 4, p. 926–952, 2007.
- 45 WANG, Q. et al. Low-voltage, high-performance organic field-effect transistors based on 2d crystalline molecular semiconductors. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 1, p. 7830, 2017.
- 46 REIMERS, J. R. et al. Competition of van der waals and chemical forces on gold–sulfur surfaces and nanoparticles. *Nature Reviews Chemistry*, Nature Publishing Group, v. 1, p. 0017, 2017.

- 47 KORYTÁR, R. et al. Signature of the dirac cone in the properties of linear oligoacenes. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 5, p. 5000, 2014.
- 48 YAMAGATA, H. et al. The nature of singlet excitons in oligoacene molecular crystals. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 134, n. 20, p. 204703, 2011.
- 49 CHO, S.; LIM, E. Electrical and optical analyses of trapping phenomenon with temperature dependence of organic device. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 50, p. 397–402, 2017.
- 50 BASIRICÒ, L. et al. Space environment effects on flexible, low-voltage organic thin film transistors. *ACS Applied Materials & Interfaces*, ACS Publications, 2017.
- 51 JI, R.-R. et al. Impact of room temperature on pentacene thin film growth and electronic structure. *Canadian Journal of Chemistry*, NRC Research Press, n. 999, p. 1–5, 2017.
- 52 ANTHONY, J. E. Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 106, n. 12, p. 5028–5048, 2006.
- 53 DIMITRAKOPOULOS, C. D.; MALENFANT, P. R. Organic thin film transistors for large area electronics. *Advanced materials*, Wiley Online Library, v. 14, n. 2, p. 99–117, 2002.
- 54 KELLEY, T. W. et al. Recent progress in organic electronics: Materials, devices, and processes. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 16, n. 23, p. 4413–4422, 2004.
- 55 HOROWITZ, G. et al. Organic field-effect transistors. *Advanced materials*, v. 10, n. 5, p. 365–377, 1998.
- 56 ANTHONY, J. E. The larger acenes: versatile organic semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 47, n. 3, p. 452–483, 2008.
- 57 SU, W.; SCHRIEFFER, J.; HEEGER, A. J. Solitons in polyacetylene. *Physical Review Letters*, APS, v. 42, n. 25, p. 1698, 1979.
- 58 CHEN, M. et al. 1 micron wavelength photo-and electroluminescence from a conjugated polymer. *Applied physics letters*, AIP, v. 84, n. 18, p. 3570–3572, 2004.
- 59 SHIRAKAWA, H. et al. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(ch) x. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, Royal Society of Chemistry, n. 16, p. 578–580, 1977.
- 60 SCHMATZ, B. et al. Aqueous processing for printed organic electronics: Conjugated polymers with multistage cleavable side chains. *ACS central science*, ACS Publications, v. 3, n. 9, p. 961–967, 2017.
- 61 MCCULLOCH, I. et al. Liquid-crystalline semiconducting polymers with high charge-carrier mobility. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 4, p. 328–333, 2006.
- 62 WANG, C. et al. Semiconducting π -conjugated systems in field-effect transistors: a material odyssey of organic electronics. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 112, n. 4, p. 2208–2267, 2011.

- 63 FACCHETTI, A. π -conjugated polymers for organic electronics and photovoltaic cell applications. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 23, n. 3, p. 733–758, 2010.
- 64 WANG, Y. et al. High-performance nonfullerene polymer solar cells based on a fluorinated wide bandgap copolymer with a high open-circuit voltage of 1.04 v. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 42, p. 22180–22185, 2017.
- 65 SELEGÅRD, R. et al. Distinct electrostatic interactions govern the chiro-optical properties and architectural arrangement of peptide–oligothiophene hybrid materials. *Macromolecules*, ACS Publications, v. 50, n. 18, p. 7102–7110, 2017.
- 66 OSAKA, I. et al. High-lamellar ordering and amorphous-like π -network in short-chain thiazolothiazole- thiophene copolymers lead to high mobilities. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 131, n. 7, p. 2521–2529, 2009.
- 67 FACCHETTI, A. et al. Building blocks for n-type organic electronics: Regiochemically modulated inversion of majority carrier sign in perfluoroarene-modified polythiophene semiconductors. *Angewandte Chemie International Edition*, Wiley Online Library, v. 42, n. 33, p. 3900–3903, 2003.
- 68 RICE, M. J. Charged π -phase kinks in lightly doped polyacetylene. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 71, n. 1, p. 152–154, 1979.
- 69 SU, W.; SCHRIEFFER, J.; HEEGER, A. Soliton excitations in polyacetylene. *Physical Review B*, v. 22, p. 2099–2111, 1980.
- 70 DANIELSEN, P. L. Interchain effects and the anisotropic photogeneration of defects in trans-polyacetylene. *Synthetic metals*, Elsevier, v. 20, n. 2, p. 125–139, 1987.
- 71 JÚNIOR, L. A. R. Efeitos de temperatura sobre a estabilidade de quasi-partículas em polímeros condutores. 2012.
- 72 BOUDREAUX, D. et al. Solitons and polarons in polyacetylene: Self-consistent-field calculations of the effect of neutral and charged defects on molecular geometry. *Physical Review B*, APS, v. 28, n. 12, p. 6927, 1983.
- 73 NELSON, S. et al. Temperature-independent transport in high-mobility pentacene transistors. *Applied physics letters*, AIP, v. 72, n. 15, p. 1854–1856, 1998.
- 74 MOZAFARI, E. *A Theoretical Study of Charge Transport in Molecular Crystals*. Tese (Doutorado) — Linköping University Electronic Press, 2013.
- 75 FRÖHLICH, H. Electrons in lattice fields. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 3, n. 11, p. 325–361, 1954.
- 76 HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion: Part i. the molecular-crystal model. *Annals of physics*, Elsevier, v. 8, n. 3, p. 325–342, 1959.
- 77 HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion: Part ii. the “small” polaron. *Annals of Physics*, Elsevier, v. 8, n. 3, p. 343–389, 1959.
- 78 MCCAMEY, D. et al. Spin rabi flopping in the photocurrent of a polymer light-emitting diode. *Nature materials*, Nature Publishing Group, v. 7, n. 9, p. 723–728, 2008.

- 79 FISHCHUK, I. et al. Temperature dependence of the charge carrier mobility in disordered organic semiconductors at large carrier concentrations. *Physical Review B*, APS, v. 81, n. 4, p. 045202, 2010.
- 80 ZHAO, H.; MENG, W.-F. Investigation of charge injection and transport behavior in multilayer structure consisted of ferromagnetic metal and organic polymer under external fields. *Superlattices and Microstructures*, Elsevier, v. 110, p. 31–48, 2017.
- 81 MAHANI, M. R.; MIRSAKIYEVA, A.; DELIN, A. Breakdown of polarons in conducting polymers at device field strengths. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 121, n. 19, p. 10317–10324, 2017.
- 82 ALBORGHETTI, S.; COEY, J.; STAMENOV, P. Electron and spin transport studies of gated lateral organic devices. *Journal of Applied Physics*, AIP, v. 112, n. 12, p. 124510, 2012.
- 83 REINEKE, S. et al. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 459, n. 7244, p. 234–238, 2009.
- 84 GUO, F. et al. The fabrication of color-tunable organic light-emitting diode displays via solution processing. *Light: Science & Applications*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 11, p. 1sa201794, 2017.
- 85 JONES, B. A. et al. Tuning orbital energetics in arylene diimide semiconductors. materials design for ambient stability of n-type charge transport. *Journal of the American chemical society*, ACS Publications, v. 129, n. 49, p. 15259–15278, 2007.
- 86 BRABEC, C. J. et al. Polymer–fullerene bulk-heterojunction solar cells. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 22, n. 34, p. 3839–3856, 2010.
- 87 GRÄTZEL, M. Recent advances in sensitized mesoscopic solar cells. *Accounts of chemical research*, ACS Publications, v. 42, n. 11, p. 1788–1798, 2009.
- 88 MANNSFELD, S. C. et al. Precise structure of pentacene monolayers on amorphous silicon oxide and relation to charge transport. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 21, n. 22, p. 2294–2298, 2009.
- 89 HABER, K.; ALBRECHT, A. Time-of-flight technique for mobility measurements in the condensed phase. *The Journal of Physical Chemistry*, ACS Publications, v. 88, n. 24, p. 6025–6030, 1984.
- 90 KEPLER, R. Charge carrier production and mobility in anthracene crystals. *Physical Review*, APS, v. 119, n. 4, p. 1226, 1960.
- 91 JR, O. H. L. Hole and electron drift mobilities in anthracene. *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 33, n. 2, p. 626–626, 1960.
- 92 DWYER, R. P. et al. Vector electric field measurement via position-modulated kelvin probe force microscopy. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 111, n. 17, p. 173106, 2017.
- 93 WANG, L. et al. Characterization of the hole transport and electrical properties in the small-molecule organic semiconductors. *Journal of Electronic Materials*, Springer, p. 1–7, 2017.

- 94 XU, Y. et al. Exploring the charge transport in conjugated polymers. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, 2017.
- 95 TROISI, A.; ORLANDI, G. Dynamics of the intermolecular transfer integral in crystalline organic semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 110, n. 11, p. 4065–4070, 2006.
- 96 AUSTIN, I.; MOTT, N. F. Polarons in crystalline and non-crystalline materials. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 18, n. 71, p. 41–102, 1969.
- 97 ARKHIPOV, V. et al. Effect of doping on the density-of-states distribution and carrier hopping in disordered organic semiconductors. *Physical Review B*, APS, v. 71, n. 4, p. 045214, 2005.
- 98 MENG, R. et al. Phase-breaking effect on polaron transport in organic conjugated polymers. *Organic Electronics*, Elsevier, 2017.
- 99 KUMAR, S.; TRIPATHI, D. C.; MOHAPATRA, Y. Organic doped/undoped interface based diode structure: Distinct mechanisms underlying forward and reverse bias. *Organic Electronics*, Elsevier, v. 50, p. 331–338, 2017.
- 100 JUNIOR, L. A. R.; STAFSTRÖM, S. Polaron dynamics in anisotropic holstein–peierls systems. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 5, p. 4078–4084, 2017.
- 101 MOZAFARI, E.; STAFSTRÖM, S. Polaron stability in molecular crystals. *Physics Letters A*, Elsevier, v. 376, n. 22, p. 1807–1811, 2012.
- 102 ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Solid State Physics*. [S.l.: s.n.]. (HRW international editions). ISBN 9780030839931.
- 103 NØRSKOV, J. Electron structure of single and interacting hydrogen impurities in free-electron-like metals. *Physical Review B*, APS, v. 20, n. 2, p. 446, 1979.
- 104 CHANDRASEKHAR, M.; GUHA, S.; GRAUPNER, W. Squeezing organic conjugated molecules—what does one learn? *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 13, n. 8, p. 613–618, 2001.
- 105 MOZAFARI, E.; STAFSTRÖM, S. Polaron dynamics in a two-dimensional holstein-peierls system. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 138, n. 18, p. 184104, 2013.
- 106 TROISI, A. Charge transport in high mobility molecular semiconductors: classical models and new theories. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 40, n. 5, p. 2347–2358, 2011.
- 107 PODZOROV, V. et al. Intrinsic charge transport on the surface of organic semiconductors. *Physical review letters*, APS, v. 93, n. 8, p. 086602, 2004.
- 108 ISHII, H. et al. Wave-packet approach to transport properties of carrier coupled with intermolecular and intramolecular vibrations of organic semiconductors. *Physical review B*, APS, v. 85, n. 24, p. 245206, 2012.
- 109 SOKOLOV, A. N. et al. From computational discovery to experimental characterization of a high hole mobility organic crystal. *Nature communications*, Nature Publishing Group, v. 2, p. 437, 2011.

- 110 KIM, E.-G. et al. Charge transport parameters of the pentathienoacene crystal. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 129, n. 43, p. 13072–13081, 2007.
- 111 JUNIOR, M. L. P.; JUNIOR, L. A. R. Polaron stability in oligoacene crystals. *Journal of molecular modeling*, Springer, v. 23, n. 3, p. 89, 2017.
- 112 JUNIOR, M. L. P.; JUNIOR, L. A. R. Polaron dynamics in oligoacene stacks. *Journal of molecular modeling*, Springer, v. 23, n. 9, p. 257, 2017.
- 113 SILINSH, E. A.; CÁPEK, V. Organic molecular crystals: interaction, localization and transport phenomena. *Acta Cryst*, v. 53, p. 855, 1997.
- 114 EAGLES, D. Adiabatic theory of nearly small polarons. *Physical Review*, APS, v. 145, n. 2, p. 645, 1966.
- 115 EAGLES, D. Theory of transitions from large to nearly-small polarons, with application to zr-doped superconducting srti o 3. *Physical Review*, APS, v. 181, n. 3, p. 1278, 1969.
- 116 SILINSH, E. A. *Organic molecular crystals: their electronic states*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012. v. 16.
- 117 GROZEMA, F. C.; SIEBBELES, L. D. Mechanism of charge transport in self-organizing organic materials. *International Reviews in Physical Chemistry*, Taylor & Francis, v. 27, n. 1, p. 87–138, 2008.
- 118 ZOLI, M. Lattice-dynamics effects on small-polaron properties. *Physical Review B*, APS, v. 61, n. 21, p. 14523, 2000.
- 119 LOWDIN, P.-O. *Advances in quantum chemistry*. [S.l.]: Academic Press, 1979. v. 11.
- 120 MAHAN, G. D. *Many-particle physics*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.
- 121 HULEA, I. et al. Tunable frohlich polarons in organic single-crystal transistors. *arXiv preprint cond-mat/0612084*, 2006.
- 122 MILLER, A.; ABRAHAMS, E. Impurity conduction at low concentrations. *Physical Review*, APS, v. 120, n. 3, p. 745, 1960.
- 123 MARCUS, R. A. Electron transfer reactions in chemistry. theory and experiment. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 65, n. 3, p. 599, 1993.
- 124 JORTNER, J. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules. *The Journal of Chemical Physics*, AIP, v. 64, n. 12, p. 4860–4867, 1976.
- 125 GARTSTEIN, Y. N.; CONWELL, E. High-field hopping mobility in molecular systems with spatially correlated energetic disorder. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 245, n. 4-5, p. 351–358, 1995.
- 126 DUNLAP, D. H.; PARRIS, P. E.; KENKRE, V. M. Charge-dipole model for the universal field dependence of mobilities in molecularly doped polymers. *Physical Review Letters*, APS, v. 77, n. 3, p. 542, 1996.

- 127 PASVEER, W. et al. Unified description of charge-carrier mobilities in disordered semiconducting polymers. *Physical review letters*, APS, v. 94, n. 20, p. 206601, 2005.
- 128 COEHOORN, R. et al. Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with gaussian disorder. *Physical Review B*, APS, v. 72, n. 15, p. 155206, 2005.
- 129 MARTIN, S.; KAMBILI, A.; WALKER, A. Temperature and field dependence of the mobility of highly ordered conjugated polymer films. *Physical Review B*, APS, v. 67, n. 16, p. 165214, 2003.
- 130 KREOUZIS, T. et al. Temperature and field dependence of hole mobility in poly (9, 9-dioctylfluorene). *Physical Review B*, APS, v. 73, n. 23, p. 235201, 2006.
- 131 OLIVIER, Y. et al. Charge hopping in organic semiconductors: Influence of molecular parameters on macroscopic mobilities in model one-dimensional stacks. *The Journal of Physical Chemistry A*, ACS Publications, v. 110, n. 19, p. 6356–6364, 2006.
- 132 SCHEIN, L.; DUKE, C.; MCGHIE, A. Observation of the band-hopping transition for electrons in naphthalene. *Physical Review Letters*, APS, v. 40, n. 3, p. 197, 1978.
- 133 WARTA, W.; KARL, N. Hot holes in naphthalene: High, electric-field-dependent mobilities. *Physical Review B*, APS, v. 32, n. 2, p. 1172, 1985.
- 134 MUNN, R.; SILBEY, R. Theory of electronic transport in molecular crystals. ii. zeroth order states incorporating nonlocal linear electron–phonon coupling. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 83, n. 4, p. 1843–1853, 1985.
- 135 ZHAO, Y.; BROWN, D. W.; LINDENBERG, K. On the munn–silbey approach to nonlocal exciton–phonon coupling. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 100, n. 3, p. 2335–2345, 1994.
- 136 HANNEWALD, K. et al. Theory of polaron bandwidth narrowing in organic molecular crystals. *Physical Review B*, APS, v. 69, n. 7, p. 075211, 2004.
- 137 VALLE, R. G. D. et al. Intramolecular and low-frequency intermolecular vibrations of pentacene polymorphs as a function of temperature. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 108, n. 6, p. 1822–1826, 2004.
- 138 YI, Y.; COROPCEANU, V.; BRÉDAS, J.-L. Nonlocal electron-phonon coupling in the pentacene crystal: Beyond the γ -point approximation. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 137, n. 16, p. 164303, 2012.
- 139 LI, Y. et al. Symmetry effects on nonlocal electron-phonon coupling in organic semiconductors. *Physical Review B*, APS, v. 85, n. 24, p. 245201, 2012.
- 140 PERRONI, C.; RAMAGLIA, V. M.; CATAUDELLA, V. Effects of electron coupling to intramolecular and intermolecular vibrational modes on the transport properties of single-crystal organic semiconductors. *Physical Review B*, APS, v. 84, n. 1, p. 014303, 2011.
- 141 KUWABARA, M.; ONO, Y.; TERAII, A. Motion of charged soliton in polyacetylene due to electric field. ii. behavior of width. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 60, n. 4, p. 1286–1293, 1991.

- 142 EMIN, D. Phonon-assisted transition rates i. optical-phonon-assisted hopping in solids. *Advances in Physics*, Taylor & Francis, v. 24, n. 3, p. 305–348, 1975.
- 143 KALOSAKAS, G.; AUBRY, S.; TSIRONIS, G. Polaron solutions and normal-mode analysis in the semiclassical holstein model. *Physical Review B*, APS, v. 58, n. 6, p. 3094, 1998.
- 144 RIEDMILLER, M.; BRAUN, H. A direct adaptive method for faster backpropagation learning: The rprop algorithm. In: IEEE. *Neural Networks, 1993., IEEE International Conference on*. [S.l.], 1993. p. 586–591.
- 145 STAFSTRÖM, S. Electron localization and the transition from adiabatic to nonadiabatic charge transport in organic conductors. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 7, p. 2484–2499, 2010.
- 146 KERA, S.; YAMANE, H.; UENO, N. First-principles measurements of charge mobility in organic semiconductors: Valence hole–vibration coupling in organic ultrathin films. *Progress in surface science*, Elsevier, v. 84, n. 5, p. 135–154, 2009.
- 147 DUHM, S. et al. Charge reorganization energy and small polaron binding energy of rubrene thin films by ultraviolet photoelectron spectroscopy. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 24, n. 7, p. 901–905, 2012.
- 148 BRÜNGER, A.; BROOKS, C. L.; KARPLUS, M. Stochastic boundary conditions for molecular dynamics simulations of st2 water. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 105, n. 5, p. 495–500, 1984.
- 149 IZAGUIRRE, J. A. et al. Langevin stabilization of molecular dynamics. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 114, n. 5, p. 2090–2098, 2001.
- 150 BERENDSEN, H. J. et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 81, n. 8, p. 3684–3690, 1984.
- 151 WEN, L. et al. Effect of temperature on polaron stability in a one-dimensional organic lattice. *Chinese Physics Letters*, IOP Publishing, v. 26, n. 3, p. 037101, 2009.
- 152 RIBEIRO, L. A. et al. Exciton dissociation and charge carrier recombination processes in organic semiconductors. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 135, n. 22, p. 12B602, 2011.
- 153 ONO, Y.; TERAJ, A. Motion of charged soliton in polyacetylene due to electric field. *Journal of the Physical Society of Japan*, The Physical Society of Japan, v. 59, n. 8, p. 2893–2904, 1990.
- 154 TROISI, A. Dynamic disorder in molecular semiconductors: Charge transport in two dimensions. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 134, n. 3, p. 034702, 2011.
- 155 LEE, M. H.; TROISI, A. Quantum dynamics of a vibronically coupled linear chain using a surrogate hamiltonian approach. *The Journal of chemical physics*, AIP Publishing, v. 144, n. 21, p. 214106, 2016.
- 156 JUNIOR, L. A. R.; STAFSTRÖM, S. Polaron stability in molecular semiconductors: theoretical insight into the impact of the temperature, electric field and the system dimensionality. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 14, p. 8973–8982, 2015.

- 157 RIBEIRO, L. A.; STAFSTRÖM, S. Impact of the electron–phonon coupling symmetry on the polaron stability and mobility in organic molecular semiconductors. *Physical Chemistry Chemical Physics*, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 3, p. 1386–1391, 2016.
- 158 GRUHN, N. E. et al. The vibrational reorganization energy in pentacene: molecular influences on charge transport. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 124, n. 27, p. 7918–7919, 2002.
- 159 HULTELL, M.; STAFSTRÖM, S. Polaron dynamics in highly ordered molecular crystals. *Chemical physics letters*, Elsevier, v. 428, n. 4, p. 446–450, 2006.
- 160 SÁNCHEZ-CARRERA, R. S. et al. Interaction of charge carriers with lattice vibrations in oligoacene crystals from naphthalene to pentacene. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 132, n. 41, p. 14437–14446, 2010.
- 161 GIRLANDO, A. et al. Peierls and holstein carrier-phonon coupling in crystalline rubrene. *Physical Review B*, APS, v. 82, n. 3, p. 035208, 2010.
- 162 SÁNCHEZ-CARRERA, R. S. *Theoretical characterization of charge transport in organic molecular crystals*. Tese (Doutorado) — Georgia Institute of Technology, 2008.
- 163 CORNIL, J.; CALBERT, J. P.; BRÉDAS, J.-L. Electronic structure of the pentacene single crystal: Relation to transport properties. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 123, n. 6, p. 1250–1251, 2001.
- 164 ANTHONY, J. E. Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics. *Chemical Reviews*, ACS Publications, v. 106, n. 12, p. 5028–5048, 2006.
- 165 KLUES, M.; WITTE, G. Crystalline packing in pentacene-like organic semiconductors. *CrystEngComm*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 1, p. 63–74, 2018.
- 166 ANDERSON, P. W. Absence of diffusion in certain random lattices. In: *A Career In Theoretical Physics*. [S.l.]: World Scientific, 2004. p. 79–93.
- 167 YAO, Y.; QIU, Y.; WU, C.-Q. Dissipative dynamics of charged polarons in organic molecules. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 23, n. 30, p. 305401, 2011.
- 168 HANNEWALD, K.; BOBBERT, P. Ab initio theory of charge-carrier conduction in ultrapure organic crystals. *Applied physics letters*, AIP, v. 85, n. 9, p. 1535–1537, 2004.
- 169 NAN, G. et al. Nuclear tunneling effects of charge transport in rubrene, tetracene, and pentacene. *Physical Review B*, APS, v. 79, n. 11, p. 115203, 2009.
- 170 SHUAI, Z.; WANG, L.; LI, Q. Evaluation of charge mobility in organic materials: From localized to delocalized descriptions at a first-principles level. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 23, n. 9, p. 1145–1153, 2011.
- 171 TROISI, A.; CHEUNG, D. L.; ANDRIENKO, D. Charge transport in semiconductors with multiscale conformational dynamics. *Physical review letters*, APS, v. 102, n. 11, p. 116602, 2009.

Apêndices

APÊNDICE A – ARTIGO I

Polaron Stability in Oligoacene Crystals

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Journal of Molecular Modeling **23**, 89 – 94 (2017)

Polaron stability in oligoacene crystals

Marcelo Lopes Pereira Junior¹ · Luiz Antonio Ribeiro Junior²

Received: 5 October 2016 / Accepted: 23 January 2017 / Published online: 22 February 2017
© Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2017

Abstract The polaron stability in organic molecular crystals is theoretically investigated in the scope of a two-dimensional Holstein–Peierls model that includes lattice relaxation. Particularly, the investigation is focused on designing a model Hamiltonian that can address properly the polaron properties in different model oligoacene crystals. The findings showed that a suitable choice for a set of parameters can play the role of distinguishing the model crystals and, consequently, different properties related to the polaron stability in these systems are observed. Importantly, the usefulness of this model is stressed by investigating the electronic localization of the polaron, which provides a deeper understanding into the properties associated with the polaron stability in oligoacene crystals.

Keywords Polaron stability · Organic semiconductors · Oligoacenes · Molecular crystals

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

✉ Luiz Antonio Ribeiro Junior
ribeirojr@unb.br

Marcelo Lopes Pereira Junior
marcelolpj@gmail.com

¹ University of Brasília, Campus Planaltina, PPG-CIMA, 73345-010, Brasília, DF, Brazil

² International Center for Condensed Matter Physics, University of Brasília, PO Box 04531, 70.919-970 Brasília, DF, Brazil

Introduction

Organic molecular crystals have attracted much attention since the discovery of their charge transport properties [1, 2]. Unique traits, such as low cost, light weight, and flexibility make them interesting for the electronics industry, particularly when it comes to promising solutions for new green energy applications [3, 4]. Since charge transport is the key step behind the performance of organic-based optoelectronic devices such as OPVs [5] and OLEDs [6], a more detailed understanding about the polaron stability features at a molecular scale is fundamental.

The oligoacenes compose a class of materials largely used in the field of organic electronics [1]. Particularly, tetracene [7], pentacene [8], and derivatives [9] have been employed in developing organic devices mostly for presenting well-defined crystal structures. Other types of oligoacenes such as naphthalene, anthracene, and rubrene have been also used for designing optoelectronic devices in several recent studies [10–14]. These materials exhibit two types of electron–lattice interactions, the local intramolecular (Holstein-type) and non-local intermolecular (Peierls-type), presenting weak intermolecular van der Waals bonds [12]. In this way, to account for these two types of electron–lattice vibrations, the Holstein and Peierls approaches should be incorporated into a single model Hamiltonian, named Holstein–Peierls Hamiltonian [10]. Several studies addressed the polaron dynamics in oligoacene crystals by employing the Holstein–Peierls model [15–21]. Nonetheless, studies concerning the polaron stability in the materials are very few in the literature, which requires further investigations.

In this work, a systematic numerical study is performed to investigate the polaron stability in different oligoacene crystals using a semi-empirical Holstein–Peierls model. The computational protocol is based on defining model parameters that resemble single layers of the following oligoacene crystals: naphthalene, anthracene, pentacene, tetracene, and rubrene. Importantly, the results presented here may throw new light on the description of the polaron properties in oligoacene crystals.

Methodology

The model Hamiltonian adopted here considers both intra and intermolecular electron-lattice interactions for describing a two-dimensional array (single layer) of N molecules. Each molecule in the array is defined as a site i,j with three degrees of freedom: two antisymmetric non-local $v_x^{i,j}$ and $v_y^{i,j}$ phonon modes and one local phonon mode u_i , as represented in Fig. 1. In this molecular array, the index i (x-direction) denotes the “rows” whereas j (y-direction) labels the “columns”.

The model Hamiltonian that incorporates the Holstein [22, 23] and Peierls [17, 24–27] approaches in a single Hamiltonian and describes the molecular array can be expressed as

$$H = H_{elec,1} + H_{elec,2} + H_{latt,1} + H_{latt,2} \quad (1)$$

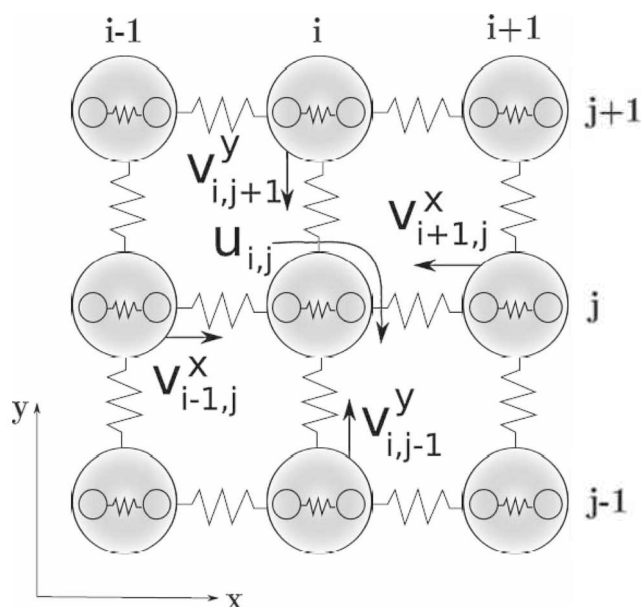


Fig. 1 Schematic representation of the molecular array adopted here. $v_{i,j}^x$ and $v_{i,j}^y$ are the intermolecular displacements of a molecule in x- and y-direction, respectively, whereas u_i is the internal displacement of a given molecule

with

$$H_{elec,1} = \sum_{i,j} \alpha_1 u_{i,j} \hat{c}_{i,j}^\dagger \hat{c}_{i,j} \quad (2)$$

and

$$H_{elec,2} = \sum_{i,j} (J_{i+1,j,i,j}^x \hat{c}_{i,j}^\dagger \hat{c}_{i+1,j} + h.c.) + \sum_{i,j} (J_{i,j+1,i,j}^y \hat{c}_{i,j}^\dagger \hat{c}_{i,j+1} + h.c.). \quad (3)$$

The indexes 1 and 2 refer to Holstein and Peierls contributions, respectively. $H_{elec,1}$ and $H_{elec,2}$ describe the electronic part of the model Hamiltonian. The operator $\hat{c}_{i,j}^\dagger$ ($\hat{c}_{i+1,j}$) creates (annihilates) a carrier at the (i, j) -th molecule, α_1 is the intramolecular electron-phonon (e-ph) coupling, $J_{i,j,i',j'}^{x,y}$ are the transfer integrals that consider the intermolecular interactions and have the following form

$$J_{i+1,j,i,j}^x = J_0^x - \alpha_2^x (v_{i+1,j}^x - v_{i,j}^x) \quad (4)$$

and

$$J_{i,j+1,i,j}^y = J_0^y - \alpha_2^y (v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y). \quad (5)$$

$H_{latt,1}$ and $H_{latt,2}$ describe the lattice backbone using two isolated harmonic oscillators for the intra and intermolecular phonon modes:

$$H_{latt,1} = \frac{K_1}{2} \sum_{i,j} (u_{i,j})^2 + \frac{M_1}{2} \sum_{i,j} (\dot{u}_{i,j})^2 \quad (6)$$

and

$$H_{latt,2} = \frac{K_2}{2} \sum_{i,j} [(v_{i+1,j}^x - v_{i,j}^x)^2 + (v_{i,j+1}^y - v_{i,j}^y)^2] + \frac{M_2}{2} \sum_{i,j} [(\dot{v}_{i,j}^x)^2 + (\dot{v}_{i,j}^y)^2], \quad (7)$$

where K_1 (K_2) and M_1 (M_2) are the force constant and molecular mass for the intramolecular (intermolecular) phonon mode, respectively.

The main focus of the present study is to investigate the possible differences for the polaron stability in some oligoacene crystals using a parametrized model Hamiltonian. In order to do so, the intermolecular (Peierls) parameters α_2 and K_2 vary systematically in the intervals [0.1–2.0] eV/Å and [1–10] eV/Å², respectively. The increment for α_2 is defined to be 0.1 eV/Å whereas for K_1 the increment is 1.0 eV/Å². The other remaining parameters are settled as presented in Table 1. It is worthwhile to mention that the values for the transfer integrals $J_0^{x,y}$ were used successfully in other theoretical studies [10, 11, 19–21, 28–34] whereas the values for α_1 and K_1 were obtained in calculations performed here. In these calculations, the values for α_1 and K_1 have been chosen in order to obtain the minimal

Table 1 Set of parameters used in the simulations

System	M_1 [eV(as/Å) ²]	M_2 [eV(as/Å) ²]	$J_0^{x,y}$ [meV]	α_1 [eV/Å]	K_1 [eV/Å ²]
Naphthalene	1.30×10^9	2.60×10^{10}	35.6	0.63	4.18
Anthracene	1.84×10^9	3.68×10^{10}	44.9	0.79	5.27
Pentacene	2.88×10^9	5.76×10^{10}	85.2	1.50	10.00
Tetracene	2.36×10^9	4.72×10^{10}	69.5	1.22	8.16
Rubrene	5.52×10^9	1.10×10^{11}	105	1.85	12.32

values necessary to the appearance of stable polarons for $\alpha_2 = 0.5$ eV/Å and $K_2 = 1.5$ eV/Å, which are recognized as standard for modeling organic crystals in the scope of the Holstein–Peierls model [10, 12, 20, 27].

Results

In our calculations for the polaron stability, the ground state geometry is optimized using the resilient backpropagation (RPROP) algorithm [35]. From these calculations, we obtain the distortions associated to the absence/presence of an electron, the molecular charge localization and, consequently, the total energy of the system. The systems are formed by a two-dimensional (20×20) molecular array with periodic boundary conditions using the parameters given in the previous section for each model oligoacene crystal. It is well known that adding/removing an electron to/from an unsaturated organic material leads to deformations in the lattice. The mutual interaction between the electron or hole with these deformations results in a quasiparticle that is composed of a charge surrounded by a cloud of phonons. This resulting quasiparticle is named Polaron [12]. The above-mentioned interaction between charge and lattice costs to the system an extra energy that can be related to the polaron's presence in the model crystal.

The polaron formation energy (E_P) represents the difference between the energies for systems in the neutral ground state and in a relaxed configuration due to the presence of an extra electron or hole [12]. For stable polarons, $E_P > 0$ and can be expressed as

$$E_P = 2(J_0^x + J_0^y) - E_{\pm} \quad (8)$$

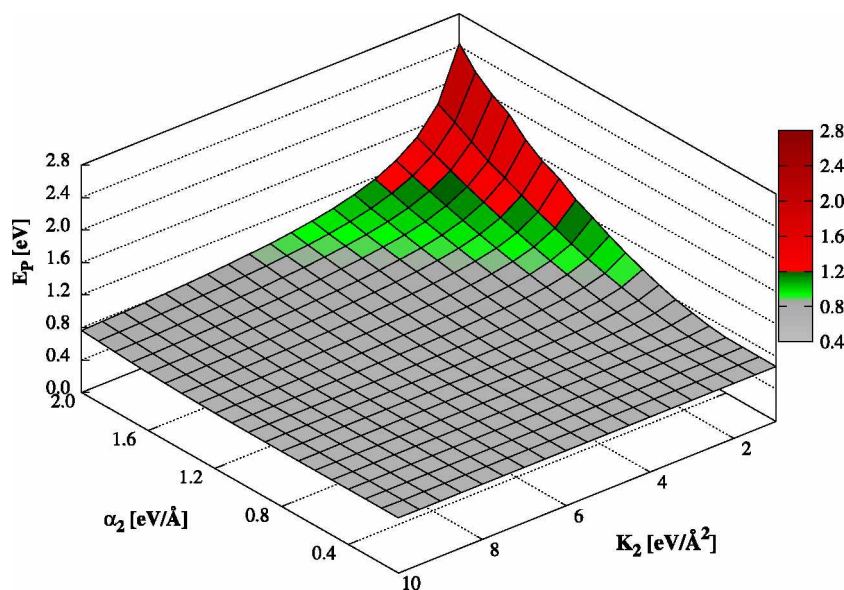
according to reference [12], where E_{\pm} states the system total energy for an added hole or electron. E_P values much higher than $J_0^{x,y}$ indicate that the polaron is localized mostly in a single molecular unit (small polaron) whereas for $E_P \sim J_0^{x,y}$ the polaron extends over several units (large polaron).

With this knowledge about the polaron formation in organic semiconductors in mind, we can now discuss the resulting polaron formation energies in the model oligoacene crystals investigated here. In this way, Fig. 2 presents E_P as a function of α_2 and K_2 for the pentacene

system. It is worthwhile to mention that the interplay between E_P and the Peierls parameters presents, qualitatively, the same trend for the other systems, i.e., E_P increases substantially for small K_2 and high α_2 values, as can be seen in Fig. 2. From this figure, it is also possible to note that there is a boundary (green region) between the planar grey and the sharp red regions. The grey region indicates the parameter space in which the ground state solution is a large polaron. In this region, the polaron formation energies lie in the range of 0.4–0.8 eV. The red regions, in turn, point to the parameter space in which the geometry optimization procedure leads to small polaron solutions. The green region defines the parameter space for transient structures between large and small polarons. It worth to stress here that some values for E_P , mostly in green and red regions of Fig. 2, are unrealistic high and are not interesting in the context of semiconducting molecular crystals for which E_P is smaller than 0.5 eV [12, 31, 32]. Moreover, the charge carriers in organic crystals are commonly large polarons [12]. The energy range for E_P concerning the other model crystals simulated here are: 0.28–4.15 eV for naphthalene, 0.36–4.20 eV for anthracene, 0.4–4.30 eV for pentacene, 0.56–4.5 eV for tetracene, and 0.84–4.60 eV for rubrene. Importantly, E_P tends to increase when $J_0^{x,y}$ is increased, as can be inferred from Eq. 8. From Fig. 2 it is also possible to conclude that the parameter space for α_2 and K_2 that leads to small polaron solutions is quite limited. This is clear evidence that the combined Holstein–Peierls model leads naturally to stable large polaron solutions and that it is a suitable approach to study the formation of polarons in organic molecular crystals.

The differences between E_P for the oligoacenes adopted here can be better understood by examining Fig. 3. This figure presents E_P as a function of K_2 for all model crystals simulated here considering $\alpha_2 = 0.5$ eV/Å that, as mentioned before, was adopted in other theoretical studies as a standard value for one of the Peierls parameters. From this figure, one can see that E_P decreases when K_2 is increased. Despite the difference among the E_P values, the interplay between E_P and K_2 presents the same trend for all systems. Moreover, Fig. 3 clearly shows that the most important parameter to define the polaron formation energy is the molecular transfer integral, once model crystals with higher J_0 present higher E_P . In other words, the electronic

Fig. 2 Polaron formation energy (E_p) for the pentacene system as a function of Peierls parameters α_2 and K_2 . The grey region indicates the parameter space for large polaron solutions whereas the red regions show the parameter space for small polaron solutions



energy is dominant in defining the polaron formation energy in oligoacene crystals.

Now we turn to the geometry configuration and the molecular charge localization associated to the presence of a hole-polaron (absence of an electron) in the system. Figure 4 presents the standard ground state configuration for (a) molecular charge density, (b) intramolecular displacement $u_{i,j}$, (c) intermolecular displacement in the x-direction $v_{i+1,j}^x - v_{i,j}^x$, and (d) intermolecular displacement in the y-direction $v_{i,j+1}^y - v_{i,j}^y$ of a large polaron in a 20×20 pentacene system. For the sake of comparison with other

theoretical predictions, in this case $\alpha_2 = 0.5 \text{ eV/\AA}$ and $K_2 = 1.5 \text{ eV/\AA}^2$. In this way, from Fig. 4a one can see that the polaron is localized essentially in five molecular units and the main portion of the charge lies in a central unity. The other remaining molecules that contain charge are the next-neighboring ones in x and y directions. This arrangement shows that the polaron structure has a two-dimensional nature in organic crystals. A similar trend is presented for distortions of the internal coordinate $u_{i,j}$, as shown in Fig. 4b. From this figure one can realize that the distortions associated with the presence of charge show negative values that represent a compression of the molecules. The other molecules in the model crystal present $u_{i,j} = 0$, which states that there is no charge localized in these sites. The intermolecular displacements, in turn, present a contraction (negative distortions) for the next-neighboring displacements around the central unity in x and y directions, as shown in Fig. 4c and d, respectively. These contractions cause lattice expansions (positive distortions) in x and y directions through the row and column of the molecular array where the central unity is placed. For larger crystals, at least 50×50 , the expansions decrease by a factor of $\delta/n_{x,y}$, where δ is the value for the first positive displacement and $n_{x,y}$ the total number of molecules in one of the directions. This process occurs in order to keep the constraint of fixed total displacement,

$$\sum_i v_{i+1,j}^x - v_{i,j}^x = \sum_j v_{i,j+1}^y - v_{i,j}^y = 0. \quad (9)$$

It is worth highlighting that the configurations for the molecular charge and lattice displacements discussed above are qualitatively similar for the other model oligoacene crystals considered here. Moreover, even considering other different parameters, the overall shape for the molecular

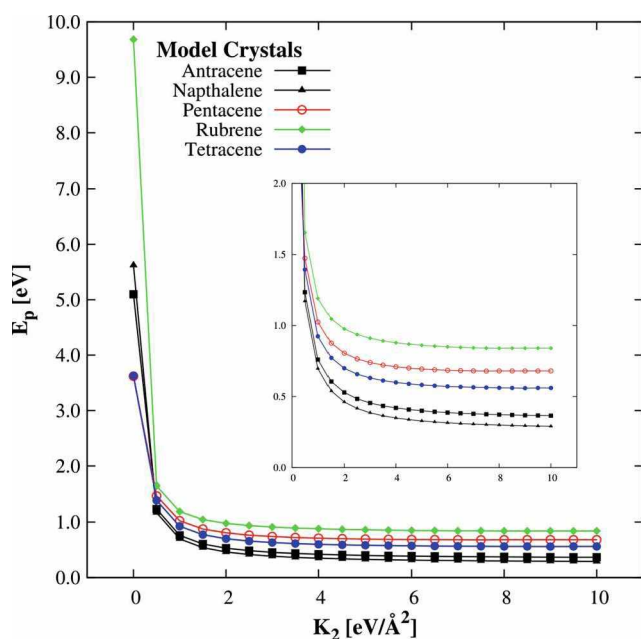


Fig. 3 Comparison between the polaron formation energies obtained for all model crystals considering $\alpha_2 = 0.5 \text{ eV/\AA}$

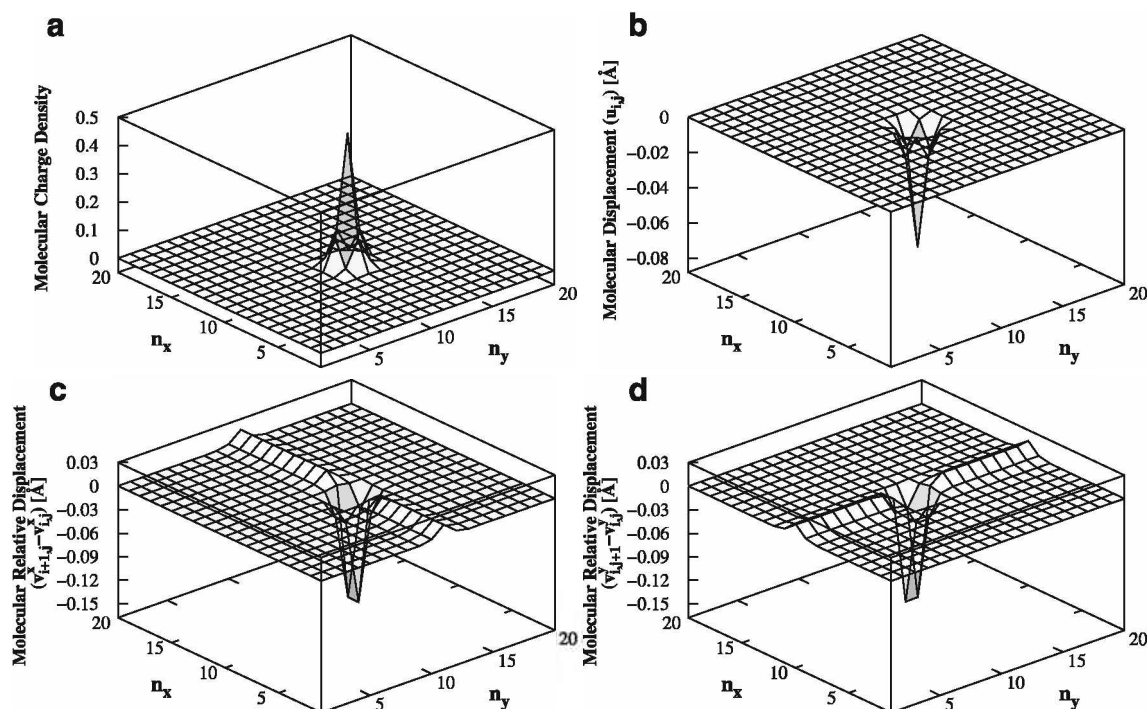


Fig. 4 Standard ground state configuration for **a** molecular charge density, **b** intramolecular displacement, **c** intermolecular displacement in x-direction, and **d** intermolecular displacement in y-direction of a 20×20 pentacene system

charge distribution and lattice deformations for the pentacene crystal are qualitatively similar to the ones reported in references [19, 20].

Finally, in order to better clarify the differences between the polaron properties in the model oligoacene crystals, we now discuss the electronic localization for the polaron. Here, this is accomplished by analyzing the inverse participation ratio (IPR) concerning the charge density

$$IPR = \frac{\sum_i |\psi_{i,j}|^4}{(\sum_i |\psi_{i,j}|^2)^2}, \quad (10)$$

which is calculated using the molecular charge distribution for the ground state configuration. Primarily, the IPR value indicates the assignments for the polaron localization. For values higher than 0.7, the carrier is localized basically in a single molecule, which renders a structure named small polaron. IPR values spanning from 0.3 to 0.7 denote a large polaron solution in which the molecular charge is distributed among more than three crystal's constituents being the most part of the charge shared between one or two central unities. For these IPR values, the polaron is stable. Conversely, IPR values smaller than 0.3 point to cases where there is no polaron formation (delocalized states).

With the information about the relationship between IPR and polaron localization in mind, we can now discuss the electronic properties of the polaron in different oligoacene

crystals. Table 2 displays the IPR values obtained for the oligoacene systems considered here. The first evidence presented by this table is that a large polaron solution can be obtained in all model crystals, since the lowest IPR value is higher than 0.37. Moreover, from Table 2 it is possible to conclude that the higher the system's transfer integral the lower is the IPR. The results presented in Table 2 can be better understood by noticing the nature for the electronic part of our model (see Eqs. 4 and 5), which are based in a hopping term J_0 between next-neighboring molecules. For larger $J_0^{x,y}$, the greater the probability of an electronic transference between next-neighboring units and, consequently, the polaronic charge becomes even more delocalized. It is worthwhile to mention that the polaron localization also depends on the interplay between the transfer integral and the electron-phonon coupling strength, as reported in reference [29].

Table 2 IPR values for the model oligoacene crystals considered in this work

System	IPR
Naphthalene	0.5963
Anthracene	0.5528
Pentacene	0.4707
Tetracene	0.3960
Rubrene	0.3719

Conclusions

In summary, the polaron stability in model oligoacene crystals is numerically studied in the scope of a two-dimensional Holstein–Peierls model that includes electron–phonon interactions. The aim of this work relies on designing a model Hamiltonian that can distinguish between the polaron properties in different oligoacene crystals. The results showed that a suitable set of parameters can play the role of distinguishing the properties related to the polaron stability in these systems. The inverse participation ratio has pointed out to a signature for the localization of the polaronic charge in each model crystal. Moreover, it was also possible to conclude that the parameter space that leads to small polaron solutions is quite limited. The combined Holstein–Peierls model leads naturally to stable large polaron solutions, proving to be a suitable approach to study the formation of polarons in organic molecular crystals, since charge carriers in organic crystals are commonly large polarons.

Acknowledgments The authors gratefully acknowledge the financial support from the Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, and FINATEC. L.A.R.J. gratefully acknowledges the financial support from the Brazilian Research Council FAPDF grant 0193.000942/2015. L.A.R.J. also wishes to thank the Brazilian Ministry of Planning, Budget and Management (Grant DIPLA 005/2016).

References

- Coropceanu V, Cornil J, da Silva Filho DA, Olivier Y, Silbey R, Brédas JL (2007) *Chem Rev* 107:926. doi:10.1021/cr050140x
- Karl N (2003) *Synth Metals* 133:649. doi:10.1016/S0379-6779(02)00398-3
- Deotare PB, Chang W, Hontz E, Congreve DN, Shi L, Reuswig PD, Modtland B, Bahlke ME, Lee CK, Willard AP, Bulovic V, Van Voorhis T, Baldo MA (2015) Nanoscale transport of charge-transfer states in organic donor-acceptor blends. *Nat Mat* 14:1130. doi:10.1038/nmat4424
- Zhang Q, Sun Y, Xu W, Zhu D (2014) Organic thermoelectric materials: emerging green energy materials converting heat to electricity directly and efficiently. *Adv Mat* 26:6829. doi:10.1002/adma.201305371
- Vandewal K, Albrecht S, Hoke ET, Graham KR, Widmer J, Douglas JD, Schubert M, Mateker WR, Bloking JT, Burkhard GF, Sellinger A, Fréchet JMJ, Amassian A, Riede MK, McGehee MD, Neher D, Salleo A (2014) *Nat Mat* 13:63. doi:10.1038/nmat3807
- White MS, Kaltenbrunner M, Gowacki ED, Gutnichenko K, Kettlgruber G, Graz I, Aazou S, Ulbricht C, Egbe DAM, Miron MC, Major Z, Scharber MC, Sekitani T, Some T, Bauer S, Sariciftci NS (2013) *Nat Phot* 7:811. doi:10.1038/nphoton.2013.188
- Salman S, Delgado MCR, Coropceanu V, Brédas JL (2009) *Chem Mater* 21(15):3593. doi:10.1021/cm901128j
- Lucas B, Amranib AE, Molitona A, Skaikya A, Hajja AE, Aldissic M (2012) *Solid-State Elec* 69:99. doi:10.1016/j.sse.2011.12.011
- McGarry KA, Xie W, Sutton C, Risko C, Wu Y, Young VG, Brédas JL, Frisbie CD, Douglas CJ (2013) *Chem Mater* 25(11):2254. doi:10.1021/cm400736s
- Troisi A (2011) *Chem Soc Rev* 40:2347. doi:10.1039/c0cs00198h
- Troisi A (2011) *J Chem Phys* 134:034702. doi:10.1063/1.3524314
- Stafström S (2010) *Chem Soc Rev* 39:2484. doi:10.1039/b909058b
- Shuai Z, Wang L, Li Q (2011) *Adv Mater* 23:1145. doi:10.1002/adma.201003503
- Arago J, Troisi A (2016) *Adv Func Mat* 26:2316. doi:10.1002/adfm.201503888
- Kalosakas G, Aubry S, Tsironis GP (1998) *Phys Rev B* 58:3094. doi:10.1103/PhysRevB.58.3094
- Hannewald K, Bobbert PA (2004) *Appl Phys Lett* 85:1535. doi:10.1063/1.1776335
- Ortmann F, Bechstedt F, Hannewald K (2009) *Phys Rev B* 79:235206. doi:10.1103/PhysRevB.79.235206
- Hannewald K, Stojanović VM, Schellekens JMT, Bobbert PA, Kresse G, Hafner J (2004) *Phys Rev B* 69:075211. doi:10.1103/PhysRevB.69.075211
- Mozafari E, Stafström S (2012) *Phys Lett A* 376:1807. doi:10.1016/j.physleta.2012.04.007
- Mozafari E, Stafström S (2013) *J Chem Phys* 138:184104. doi:10.1063/1.4803691
- Lee MH, Troisi A (2016) *J Chem Phys* 144:214106. doi:10.1063/1.4953043
- Holstein T (1959) *Ann Phys* 8:325. doi:10.1016/0003-4916(59)90002-8
- Holstein T (1959) *Ann Phys* 8:343. doi:10.1016/0003-4916(59)90003-X
- Emin D, Holstein T (1976) *Phys Rev Lett* 36:323. doi:10.1103/PhysRevLett.36.323
- Song L, Shi Q (2015) *J Chem Phys* 142:174103. doi:10.1063/1.4919061
- Ishii H, Honma K, Kobayashi N, Hirose K (2012) *Phys Rev B* 85:245206. doi:10.1103/PhysRevB.85.245206
- Girlando A, Grisanti L, Masino M, Bilotti I, Brillante A, Valle RGD, Venuti E (2010) *Phys Rev B* 82:035208. doi:10.1103/PhysRevB.82.035208
- Junior LAR, Stafström S (2015) *Phys Chem Chem Phys* 17:8973. doi:10.1039/c4cp06028h
- Junior LAR, Stafström S (2016) *Phys Chem Chem Phys* 18:1386. doi:10.1039/c5cp06577a
- Olivier Y, Lemaire V, Brédas JL, Cornil J (2006) *J Phys Chem A* 110:6356. doi:10.1021/jp0571933
- Gruhn NE, da Silva Filho DA, Bill TG, Malagoli M, Coropceanu V, Kahn A, Brédas JL (2002) *J Amer Chem Soc* 124:7918. doi:10.1021/ja0175892
- Hultell M, Stafström S (2006) *Chem Phys Lett* 429:446. doi:10.1016/j.cplett.2006.07.042
- Sánchez-Carrera RS, Paramonov P, Day GM, Coropceanu V, Brédas JL (2010) *J Am Chem Soc* 132(41):14437. doi:10.1021/ja1040732
- Sánchez-Carrera RS, Paramonov P, Day GM, Coropceanu V, Brédas JL (2010) *J Amer Chem Soc* 132:14437–14446. doi:10.1021/ja1040732
- Riedmiller M, Braun H (1993) *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks* 1:586. doi:10.1109/ICNN.1993.298623

APÊNDICE B – ARTIGO II

Polaron Dynamics in Oligoacene Stacks

Marcelo Lopes Pereira Júnior

Luiz Antônio Ribeiro Júnior

Journal of Molecular Modeling **23**, 257 – 264 (2017)

Polaron dynamics in oligoacene stacks

Marcelo Lopes Pereira Junior¹ · Luiz Antonio Ribeiro Junior²

Received: 18 January 2017 / Accepted: 17 July 2017
© Springer-Verlag GmbH Germany 2017

Abstract The dynamical properties of polarons in organic molecular crystals are numerically studied in the framework of an one-dimensional Holstein-Peierls approach that includes lattice relaxation. Particularly, the present study is aimed at designing a tight-binding Hamiltonian that can address the charge transport mechanism in model oligoacene stacks. Our findings show that the definition of a particular oligoacene system depends strictly on the employed set of parameters. The usefulness of this methodology is highlighted by analyzing the polaron's saturation velocity and, consequently, its stability in the presence of a damping term and substantially high electric field strengths. Importantly, these results may be useful for the designing of novel materials to be employed in the field of molecular electronics.

Keywords Polaron dynamics · Organic molecular crystals · Oligoacenes

Introduction

Organic semiconductors are considered so far the most promising materials for developing more efficient green energy applications [1, 2]. They have been successfully applied in the fabrication of flexible displays [3], transistors [4], and solar cells [5]. In all instances, these devices' performance critically depends on the efficiency with which charge carriers are transported within the organic material. In this material, the carriers responsible for mediating the charge transport are named polarons [6, 7]. Since the polaron transport is the key step behind the device's operation, when it comes to organic-based materials, a detailed knowledge about its dynamics in different molecular semiconductors may benefit the development of more efficient devices.

Oligoacene-based materials are widely used in the field of organic electronics mostly for presenting well-defined crystal structures [6]. Among them, pentacene (or pentacene-like) systems have been exhaustively employed in developing bilayer or bulk heterojunctions for optoelectronic applications [8]. Other oligoacene systems such as anthracene, naphthalene, tetracene, and rubrene have been also used in designing such applications [9–15]. The addition of substituents attached to aromatic rings of oligoacenes forms derivative materials that significantly improves the π -stacking interaction in the molecular crystal [16, 17]. This process makes the material quasi-one-dimensional with respect to the charge transport, leading the carrier to move primarily in the π -stacking direction [18–20]. Pentacene derivatives, for instance, may pack in three general motifs: slipped-stacks, columnar stacks, and segregated stacks [16]. Due its two-dimensional π -overlap, segregated stacks tend to exhibit the best device performance [16]. In this way, an

This paper belongs to Topical Collection Brazilian Symposium of Theoretical Chemistry (SBQT 2015)

✉ Luiz Antonio Ribeiro Junior
rbeirojr@unb.br

Marcelo Lopes Pereira Junior
marcelolpjunior@gmail.com

¹ Faculty of Planaltina - FUP, Univerisyt of Brasília,
70.910-900, Brasília, Brazil

² International Center for Condensed Matter Physics,
University of Brasília, P.O. Box 04531, 70.919-970,
Brasília, DF, Brazil

investigation that takes into account the polaron dynamics in one-dimensional oligoacenes becomes desirable.

It is well known that oligoacenes present two types of electron-phonon (e-ph) interactions, the local intramolecular (Holstein-type) and non-local intermolecular (Peierls-type). The last one takes place due to the weak intermolecular Van der Waals bonds presented by these materials [13]. Therefore, in order to describe these two types of e-ph interactions the Holstein and Peierls approaches should be incorporated in a single description, named Holstein-Peierls model [11]. The polaron dynamics in the presence of an external electric field, and in particular, time-domain Bloch Oscillations, have been extensively investigated by using one-dimensional tight-binding methodologies [21–25]. Particularly, some relevant studies have successfully addressed the polaron dynamics — in the framework of a Ehrenfest Molecular Dynamics — mostly in two-dimensional oligoacene materials by employing the Holstein-Peierls model [26–32]. However, recently, Y. Zhao and coworkers have developed a numerical exact method — named Dirac-Frenkel time-dependent variational approach with the Davydov *Ansatz* — where the accuracy of the simulated dynamics is significantly enhanced in comparison with the semi-classical Ehrenfest dynamics [25, 33–39]. Nonetheless, studies regarding the properties associated with the polaron dynamics in different molecular stacks (one-dimensional crystals) are very few in the literature and further investigations are needed.

In this work, a systematic numerical study is carried out to investigate the nonadiabatic polaron dynamics in different oligoacene systems by using a semi-empirical Holstein-Peierls model. An Ehrenfest Molecular Dynamics approach is carried out by considering an one-dimensional tight-binding model that includes lattice relaxation. The computational approach is based in defining model parameters that resemble molecular stacks of the following oligoacenes: naphthalene, anthracene, pentacene, tetracene, and rubrene. Importantly, the results presented here may provide guidance on the description of the polaron dynamics in strongly π -stacked oligoacene crystals.

Methods

The Holstein-Peierls Hamiltonian considered here includes both intra and intermolecular electron-lattice vibrations for describing an one-dimensional oligoacene crystal. Each molecule is represented for a site with two degrees of freedom: a local u_i and an antisymmetric non-local v_i phonon

mode, as represented in Fig. 1. In this way, the model Hamiltonian assumes the following form

$$H = H_{elec} + H_{latt}, \quad (1)$$

where

$$H_{elec} = \sum_i \left[\alpha_1 u_i \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_i + (J_{i+1,i} \hat{c}_i^\dagger \hat{c}_{i+1} + h.c.) \right]. \quad (2)$$

The first and second parts of H_{elec} considers the Holstein [40, 41] and Peierls [42–45] contributions, respectively. The operator $\hat{c}_{i,j}^\dagger$ ($\hat{c}_{i+1,j}$) creates (annihilates) an electron at the i -th molecule, α_1 is the intramolecular e-ph coupling and $J_{i+1,i}$ is the hopping term, which considers the intermolecular interactions in the form

$$J_{i+1,i} = J_0 - \alpha_2 (v_{i+1} - v_i) e^{i\gamma A_x(t)}. \quad (3)$$

J_0 denotes the transfer integral in an uniformly spaced lattice and α_2 is the intermolecular e-ph coupling. The electric field is assumed to be static and is included by using a time-dependent potential vector $A_x(t) = -cE_0t$, in which c is the speed of light and E_0 is the uniform field strength. $\gamma \equiv ea/\hbar c$ with e being the absolute value of the electronic charge and a the lattice constant.

The lattice backbone, in its turn, is described for two isolated harmonic oscillators

$$H_{latt} = \sum_i \left[\frac{K_1}{2} (u_i)^2 + \frac{M_1}{2} (\dot{u}_i)^2 \right] + \sum_i \left[\frac{K_2}{2} (v_{i+1} - v_i)^2 + \frac{M_2}{2} (\dot{v}_i)^2 \right], \quad (4)$$

Analogously to the electronic Hamiltonian, the first and second parts of H_{latt} describes the intra and intermolecular contributions, respectively. The index 1 refers to Holstein contribution whereas the index 2 denotes the Peierls contribution. K_1 (K_2) and M_1 (M_2) are the force constant and molecular mass for the intramolecular (intermolecular) phonon mode, respectively.

In some of our recent publications we have discussed in detail the methodology used to address the system dynamics, i. e., the Ehrenfest Molecular Dynamics [46, 47]. In particular, the electronic dynamics is governed by the time-dependent Schrödinger equation, which is solved using a propagator approach [46]. The lattice backbone dynamics, in its turn, is solved by employing the Euler-Lagrange equations, which are integrated in time using the Brünger-Brooks-Karplus integrator (BBK) [48]. The initial ground state configurations, which are the input for dynamical calculations, are obtained using the the Resilient backPROPagation algorithm (RPROP) [49].

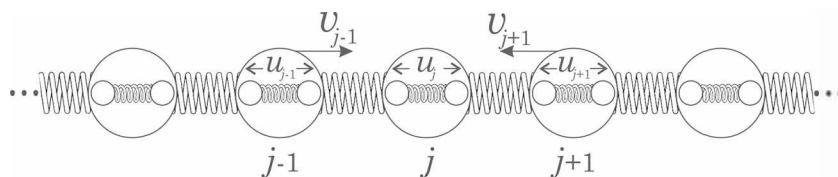


Fig. 1 Schematic representation of the model one-dimensional molecular crystal developed here. u_i and v_i are, the intra and intermolecular displacements for a given molecule, respectively

Since our model assumes a classical treatment for the lattice phonons, it is possible to make use of the Langevin approach to consider thermal effects. In this way, the temperature effects are simulated by adding thermal gaussian random forces with a zero mean value $\langle \zeta_n(t) \rangle \equiv 0$ and variance $\langle \zeta_n(t)\zeta_n(t') \rangle = 2k_B T \lambda M \delta(t - t')$. Normally, it is adopted a white stochastic signal $\zeta_n(t)$ as the fluctuation term. Furthermore, in order to keep the temperature constant at this initial value after a transient period (name thermalization), it is necessary to include a damping term λ . Therefore, the Newtonian equation of motion is modified according described in reference [46]. Here, we have introduced the dissipative force $(-\lambda \dot{v})$ and a gaussian random force $(\zeta_n(t))$ — that in the simulations performed here is assumed to be zero, i.e., no random fluctuations — in such a way to achieve the power spectral density given by the fluctuation-dissipation theorem.

The aim of the present work is to investigate the polaron dynamics in different one-dimensional oligoacene crystals by using a particular set of parameters for each system. The transfer integral values (J_0) considered here were successfully used in other theoretical studies [50–54] whereas the values for the intramolecular (Holstein) parameters α_1 and K_1 were obtained in calculations performed here. In these calculations, the values for the Holstein parameters have been chosen in order to obtain the minimal conditions to realize dynamically stable polarons for fixed intermolecular (Peierls) parameters $\alpha_2 = 0.5$ eV/Å and $K_2 = 1.5$ eV/Å, which are standard for modeling organic crystals when it comes to Holstein-Peierls models [11, 13, 30, 31, 46, 47].

The set of parameters defined for each system is presented in Table 1. It is worthwhile to mention that the modulation of the non-local parameters is strongly connected to external effects — such as temperature, pressure, and electric field — that may impact the molecular arrangement within the crystal. This arrangement is mostly governed by generally weak van der Waals intermolecular interactions. Once this particular kind of interaction not changes substantially among the pristine oligoacene crystals, the usage of same non-local parameters for all systems sounds as a reasonable approximation.

Results

We have pointed out above that this work is intended at describing the polaron dynamics in different molecular stacks, which are composed of oligoacene molecules. It may be instructive to begin our discussion by presenting the polaron motion in the presence of dissipation. The dissipation is considered by including a damping term λ (see reference [46]), which allows us to draw some conclusions about the temperature influence on the polaron dynamics. Here we have considered an one-dimensional lattice with periodic boundary conditions subjected to field strengths ranging from 2 up to 6 mV/Å. The polaron dynamics is accomplished during 5 ps. In this way, Fig. 2a and b display, respectively, the polaron dynamics in a pentacene stack for different damping strengths (for the sake of comparison with other studies) and the polaron dynamics in

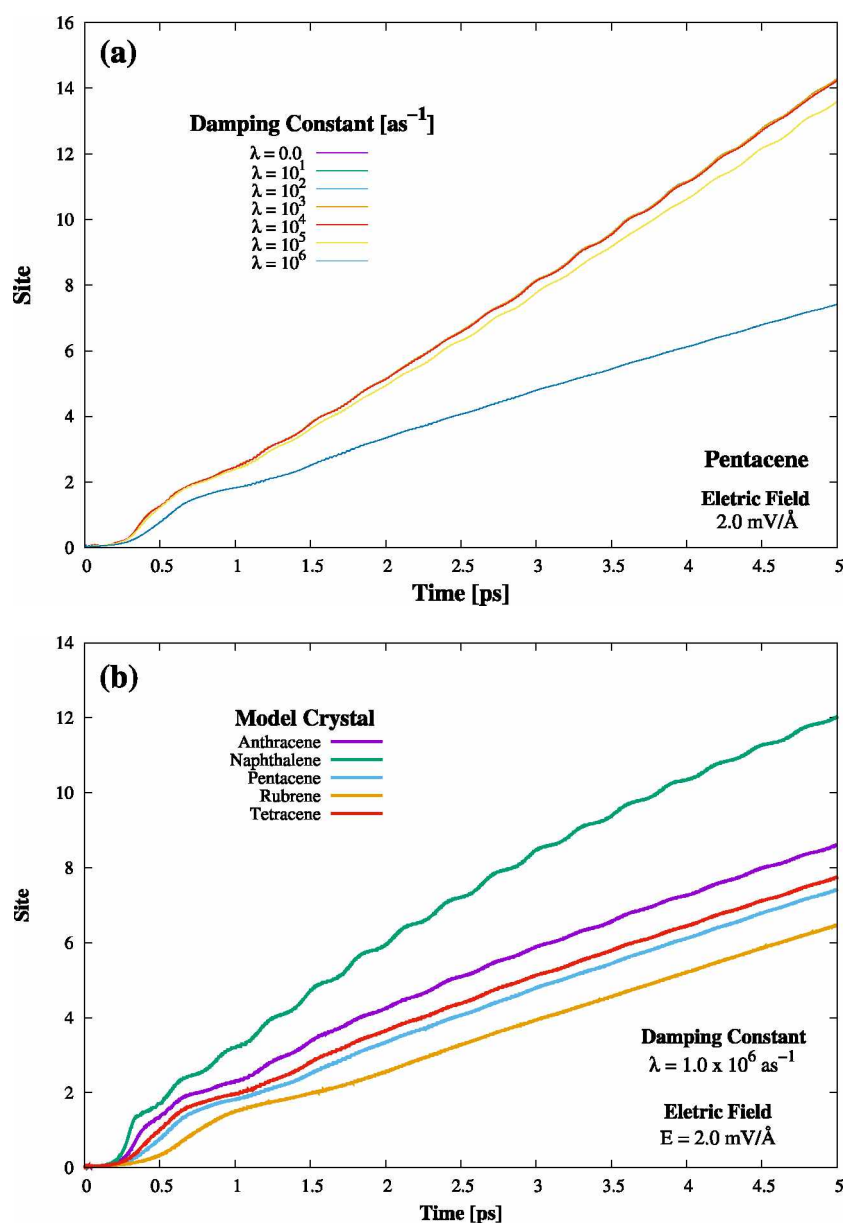
Table 1 Set of parameters used in the simulations for each model oligoacene system

System	M_1 [eV(as/Å) ²]	M_2 [eV(as/Å) ²]	$J_0^{x,y}$ [meV]	α_1 [eV/Å]	K_1 [eV/Å ²]
Naphtalene	1.30×10^9	2.60×10^{10}	35.6	0.63	4.18
Anthracene	1.84×10^9	3.68×10^{10}	44.9	0.79	5.27
Pentacene	2.88×10^9	5.76×10^{10}	85.2	1.50	10.00
Tetracene	2.36×10^9	4.72×10^{10}	69.5	1.22	8.16
Rubrene	5.52×10^9	1.10×10^{11}	105	1.85	12.32

different oligoacene crystals for a certain damping value. In both cases, the electric field strength considered is 2.0 mV/\AA . In Fig. 2a one can realize that the polaron motion (and consequently its velocity) is inversely proportional to the damping. This trend was also observed for the polaron dynamics in conjugated polymers [55]. In fact, for damping strengths ranging from 1.0×10^1 to $1.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$ no differences in the polaron trajectory can be observed. It means that these damping strengths are substantially low in the sense that they can not be considered in studies where temperature effects are taken into account. Conversely, for damping values higher than $1.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$, the polaron motion is considerably compromised in such a way that the polaronic charge can not flow for more than six sites for

$\lambda = 1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$, as can be seen in Fig. 2a. Once in molecular dynamics the temperature is normally modeled by including a fluctuation-dissipation term in the equation of motion by means of a Langevin formalism (as described in the previous section), one can conclude from results presented in Fig. 2a that the temperature effects leads to a damping in the polaron motion. Moreover, when it comes to modeling charge transport in crystalline organic semiconductors, it is clear that the minimal strength to realize a damping in the polaron transport should be $\lambda = 1.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$. Another interesting point is that even small strengths of λ can play the role of dissipate the polaron motion. Very recently, some studies have reported polaron velocities in one- and two-dimensional pentacene crystals ranging from

Fig. 2 The polaron's trajectory in different oligoacene stacks for an electric field strength of 2.0 mV/\AA and for a damping constant of $1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$



12 to 20 Å/ps [31, 46, 47]. Here, by setting the lattice parameter (distance between next-neighboring sites) as 3.5 Å, the polaron velocity for λ values smaller than $1.0 \times 10^4 \text{ as}^{-1}$ is about 10 Å/ps, as can be inferred from Fig. 2a.

In order to realize the usefulness of our methodology at describing the polaron properties in one-dimensional molecular crystals, we now turn to the polaron's trajectory in different oligoacene systems for a field strength of 2.0 mV/Å and for a damping constant of $1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$, as displayed in Fig. 2b. The first interesting result that can

be obtained from this figure is that the polaron motion is not strictly dependent of the transfer integral, instead, it depends of a suitable balance between the strengths of the intramolecular e-ph coupling and transfer integral. From Fig. 2b it is possible to note that the best relationship between J_0 and α_1 for the polaron dynamics is achieved when a naphthalene stack is considered. On the other hand, the rubrene stack shows the lowest covered distance for the polaron trajectory, which indicates — in the scope of our model Hamiltonian — that rubrene presents a considerably strong e-ph coupling strength for its intermolecular transfer integral. It is worthwhile to mention that after 5 ps the polaron trajectories increase almost linearly for all systems, once the electric field is not turned off.

Finally, we turn to the polaron saturation velocities obtained at each oligoacene system for field strengths ranging from 2.0 to 6.0 mV/Å and a damping constant of $1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$. In this way, from Fig. 3a one can realize that the same trend present in Fig. 2b is preserved, i. e., higher saturation velocities are achieved for naphthalene whereas the lower ones are obtained when rubrene stacks are taken into account. The remaining systems also preserve the trend displayed in Fig. 2b. Another clear feature is that, for field strengths higher than 4.0 mV/Å, the relationship between electric field and polaron velocity is linear. Interestingly, the polaron keeps its stability even for high field strengths, i. e., for values higher than 3.0 mV/Å. An observable used to confirm that the polaron manages to keep its stability, even for high field strengths, is the inverse participation ratio (IPR). Here we have used the time average value of IPR, calculated during the last picosecond of simulation, according established in the references [46, 47]. The average IPR is calculated only in the last picosecond in order to neglect the contribution of the ground state localization of the polaron. In this way, just its dynamical localization is taken into account. The average IPR values calculated for each field strength are displayed in Fig. 3b. In this figure one can conclude that in all situations the polaron keeps its integrity, once IPR values greater than 0.4 represent a stable polaron solution [46, 47]. It was recently reported that in two-dimensional oligoacene crystals, the polaron loses its integrity when fields strengths higher than this critical values are taken into account [46]. The results presented in Fig. 3 suggest that polarons are more stable structures in one-dimensional systems.

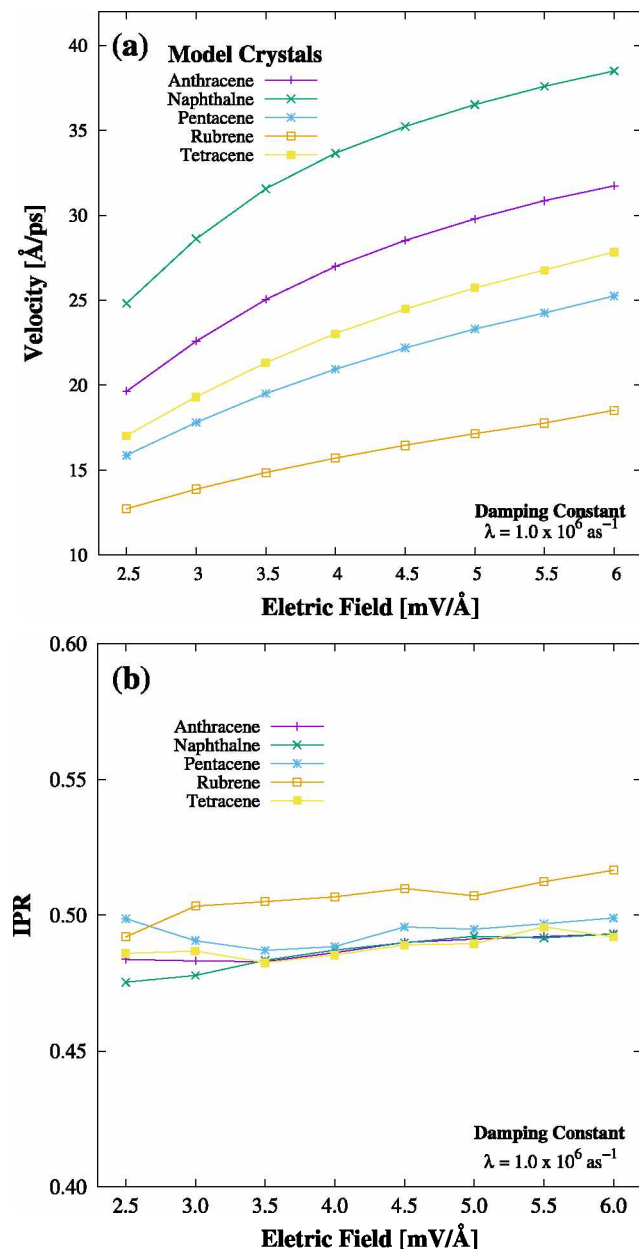


Fig. 3 **a** Polaron saturation velocities and **b** inverse participation ratio (IPR) calculated for different oligoacene stacks subjected to electric field strengths ranging from 2.0 to 6.0 mV/Å and a damping constant of $1.0 \times 10^6 \text{ as}^{-1}$

Conclusions

In summary, the nonadiabatic dynamics of polarons in different oligoacene systems is investigated in the framework of an one-dimensional Holstein-Peierls model that

includes lattice relaxation. Our results show that the polaron saturation velocity is inversely proportional to the damping constant, which in our discussion means temperature may act in the system in order to suppress the polaron dynamics. Meanwhile, we find that the polaron's motion is not strictly dependent of the transfer integral, instead, it depends of a suitable balance between the strengths of the intramolecular electron-phonon coupling and transfer integral. We also show that, in the presence of a damping term, the threshold field that dissociates the polaron in two-dimensional systems is not strong enough to annihilate the polaron when it comes to its dynamics in one-dimensional systems, which suggests that polarons in molecular stacks are more stable structures than their analogous in two-dimensional molecular crystals. Albeit other approaches have been used to describe the polaron dynamics in organic molecular systems in a more accurate fashion, mostly the one that takes into account exact numerical methods [25, 33–39], our results provide, qualitatively, a consistent physical picture of the polaron dynamics in organic molecular crystals.

Acknowledgments The authors gratefully acknowledge the financial support from the Brazilian Research Councils CNPq, CAPES, and FINATEC. L.A.R.J gratefully acknowledges the financial support from the Brazilian Research Council FAPDF grant 0193.000942/2015. L.A.R.J. also wish to thank the Brazilian Ministry of Planning, Budget and Management (Grant DIPLA 005/2016).

References

- Deotare PB, Chang W, Hontz E, Congreve DN, Shi L, Reuswig PD, Modtland B, Bahlke ME, Lee CK, Willard AP, Bulovic V, Voorhis TV, Baldo MA (2015) *Nat Mat* 14:1130. doi:10.1038/nmat4424
- Zhang Q, Sun Y, Xu W, Zhu D (2014) *Adv Mat* 26:6829. doi:10.1002/adma.201305371
- White MS, Kaltenbrunner M, Gowacki ED, Gutnichenko K, Kettlgruber G, Graz I, Aazou S, Ulbricht C, Egbe DAM, Miron MC, Major Z, Scharber MC, Sekitani T, Some T, Bauer S, Sariciftci NS (2013) *Nat Phot* 7:811. doi:10.1038/nphoton.2013.188
- Bittle EG, Basham JI, Jackson TN, Jurchescu OD, Gundlach DJ (2016) *Nat Commun* 7:10908. doi:10.1038/ncomms10908
- Yuan Y, Reece TJ, Sharma P, Poddar S, Ducharme S, Gruverman A, Yang Y, Huang J (2011) *Nat Mat* 10:296. doi:10.1038/nmat2951
- Coropceanu V, Cornil J, da Silva Filho DA, Olivier Y, Silbey R, Brédas JL (2007) *Chem Rev* 107:926. doi:10.1021/cr050140x
- Karl N (2003) *Synth Metals* 133:649. doi:10.1016/S0379-6779(02)00398-3
- Salman S, Delgado MCR, Coropceanu V, Brédas JL (2009) *Chem Mater* 21(15):3593. doi:10.1021/cm901128j
- Lucas B, Amranib AE, Molitona A, Skaikya A, Hajja AE, Aldissic M (2012) *Solid-State Elec* 69:99. doi:10.1016/j.sse.2011.12.011
- McGarry KA, Xie W, Sutton C, Risko C, Wu Y, Young VG, Brédas JL, Frisbie CD, Douglas CJ (2013) *Chem Mater* 25(11):2254. doi:10.1021/cm400736s
- Troisi A (2011) *Chem Soc Rev* 40:2347. doi:10.1039/c0cs00198h
- Troisi A (2011) *J Chem Phys* 134:034702. doi:10.1063/1.3524314
- Stafström S (2010) *Chem Soc Rev* 39:2484. doi:10.1039/b909058b
- Shuai Z, Wang L, Li Q (2011) *Adv Mater* 23:1145. doi:10.1002/adma.201003503
- Arago J, Troisi A (2016) *Adv Func Mat* 26:2316. doi:10.1002/adfm.201503888
- Anthony JE (2006) *Chem Rev* 106:5028. doi:10.1021/cr050966z
- Anthony JE (2008) *Angew Chem Int Ed* 47:452. doi:10.1002/anie.200604045
- Tanaka K, Matsuura Y, Nishio S, Yamabe T (1994) *Shynt Met* 62:97. doi:10.1016/0379-6779(94)90205-4
- Hu WS, Tao YT, Chen YF, Chang CS (2008) *Appl Phys Lett* 93:053304. doi:10.1063/1.2960343
- Haddon RC, Chi X, Itkis ME, Anthony JE, Eaton DL, Siegrist T, Mattheus CC, Palstra TTM (2002) *J Phys Chem B* 106:8288. doi:10.1021/jp0207937
- Bonca GD, Vidmar L (2012) *Phys Rev B* 85:144304. doi:10.1103/PhysRevB.85.144304
- Vidmar L, Bonca J, Mierzejewski M, Prelovsek P, Trugman SA (2011) *Phys Rev B* 83:134301. doi:10.1103/PhysRevB.83.134301
- Ribeiro LA, da Cunha WF, de Almeida Fonseca AL, Silva GME (2017) *J Chem Phys* 146:144903. doi:10.1063/1.4979950
- Nazareno HN, de Brito PE (2016) *Physica B* 494:1. doi:10.1016/j.physb.2016.04.029
- Huang Z, Chen L, Zhou N, Zhao Y (2017) *Ann Phys (Berlin)* 529:1600367. doi:10.1002/andp.201600367
- Kalosakas G, Aubry S, Tsironis GP (1998) *Phys Rev B* 58:3094. doi:10.1103/PhysRevB.58.3094
- Hannewald K, Bobbert PA (2004) *Appl Phys Lett* 85:1535. doi:10.1063/1.1776335
- Ortmann F, Bechstedt F, Hannewald K (2009) *Phys Rev B* 79:235206. doi:10.1103/PhysRevB.79.235206
- Hannewald K, Stojanović VM, Schellekens JMT, Bobbert PA, Kresse G, Hafner J (2004) *Phys Rev B* 69:075211. doi:10.1103/PhysRevB.69.075211
- Mozafari E, Stafström S (2012) *Phys Lett A* 376:1807. doi:10.1016/j.physleta.2012.04.007
- Mozafari E, Stafström S (2013) *J Chem Phys* 138:184104. doi:10.1063/1.4803691
- Lee MH, Troisi A (2016) *J Chem Phys* 144:214106. doi:10.1063/1.4953043
- Zhou N, Huang Z, Zhu J, Chernyak V, Zhao Y (2015) *J Chem Phys* 143:014113. doi:10.1063/1.4923009
- Wang L, Fujihashi Y, Chen L, Zhao Y (2017) *J Chem Phys* 146:124127. doi:10.1063/1.4979017
- Chen L, Zhao Y, Tanimura* Y. (2015) *J Phys Chem Lett* 6:3110. doi:10.1021/acs.jpcclett.5b01368
- Fujihashi Y, Chen L, Ishizaki A, Wang J, Zhao Y (2017) *J Chem Phys* 146:044101. doi:10.1063/1.4973981
- Huang Z, Wang L, Wu C, Chen L, Grossmann F, Zhao Y (2017) *Phys Chem Chem Phys* 19:1655. doi:10.1039/C6CP07107D
- Wang L, Chen L, Zhou N, Zhao Y (2016) *J Chem Phys* 144:024101. doi:10.1063/1.4939144
- Zhou N, Chen L, Huang Z, Sun K, Tanimura Y, Zhao Y (2016) *J Chem Phys A* 120:1562. doi:10.1021/acs.jpca.5b12483
- Holstein T (1959) *Ann Phys* 8:325. doi:10.1016/0003-4916(59)90002-8
- Holstein T (1959) *Ann Phys* 8:343. doi:10.1016/0003-4916(59)90003-X
- Emin D, Holstein T (1976) *Phys Rev Lett* 36:323. doi:10.1103/PhysRevLett.36.323
- Song L, Shi Q (2015) *J Chem Phys* 142:174103. doi:10.1063/1.4919061

44. Ishii H, Honma K, Kobayashi N, Hirose K (2012) *Phys Rev B* 85:245206. doi:[10.1103/PhysRevB.85.245206](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.245206)
45. Girlando A, Grisanti L, Masino M, Bilotti I, Brillante A, Valle RGD, Venuti E (2010) *Phys Rev B* 82:035208. doi:[10.1103/PhysRevB.82.035208](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.035208)
46. Junior LAR, Stafström S (2015) *Phys Chem Chem Phys* 17:8973. doi:[10.1039/c4cp06028h](https://doi.org/10.1039/c4cp06028h)
47. Junior LAR, Stafström S (2016) *Phys Chem Chem Phys* 18:1386. doi:[10.1039/c5cp06577a](https://doi.org/10.1039/c5cp06577a)
48. Izaguirre JA, Catarello DP, Wozniak JM, Skell RD (2001) *J Chem Phys* 114:2090. doi:[10.1063/1.1332996](https://doi.org/10.1063/1.1332996)
49. Riedmiller M, Braun H (1993). In: *Proceedings of the IEEE International Conference on Neural Networks* 1, 586. doi:[10.1109/ICNN.1993.298623](https://doi.org/10.1109/ICNN.1993.298623)
50. Olivier Y, Lemaire V, Brédas JL, Cornil J (2006) *J Phys Chem A* 110:6356. doi:[10.1021/jp0571933](https://doi.org/10.1021/jp0571933)
51. Gruhn NE, da Silva Filho DA, Bill TG, Malagoli M, Coropceanu V, Kahn A, Brédas JL, Amer J (2002) *Chem Soc* 124:7918. doi:[10.1021/ja0175892](https://doi.org/10.1021/ja0175892)
52. Hultell M, Stafström S (2006) *Chem Phys Lett* 429:446. doi:[10.1016/j.cplett.2006.07.042](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.07.042)
53. Sánchez-Carrera RS, Paramonov P, Day GM, Coropceanu V, Brédas JL (2010) *J Am Chem Soc* 132(41):14437. doi:[10.1021/ja1040732](https://doi.org/10.1021/ja1040732)
54. Sanchez-Carrera RS, Paramonov P, Day GM, Coropceanu V, Brédas JL (2010) *J Amer Chem Soc* 132:14437?. doi:[10.1021/ja1040732](https://doi.org/10.1021/ja1040732)
55. Yao Y, Chang-Qin Wu YQ (2011) *J Phys Condens Matter* 23:305401. doi:[stacks.iop.org/JPhysCM/23/305401](https://doi.org/stacks.iop.org/JPhysCM/23/305401)