

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

TESE DE DOUTORADO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DE
CARGA DE NOVOS CONDUTORES ORGÂNICOS**

Sara Santiago de Brito

Orientador: Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto

Brasília, 28 de Maio de 2019

Sumário

Lista de Figuras	4
1 Introdução	10
1.1 Semicondutores Orgânicos	10
1.2 Azaacenos	13
1.3 Cristais moleculares Orgânicos	17
1.3.1 Condução de Carga em Semicondutores Orgânicos	17
1.3.2 Mobilidade de Carga e Processos Intermoleculares	19
1.3.3 π -Stack	20
2 Modelo Teórico	23
2.1 O Problema de Muitos Corpos	23
2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	25
2.3 Equações de Hartree-Fock	27
2.4 Teorema de Koopmans	29
2.5 Teoria do Funcional da Densidade	32
2.6 Propriedades do transporte de carga de Semicondutores Orgânicos: Cristais Moleculares	33
2.7 Acoplamento Eletrônico	34
2.8 Distribuição de Energia em Dímeros (Energy Split in Dimers)	39
3 Resultados	41
3.1 Dinâmica da Mobilidade de Carga	41

3.2	Orbitais Moleculares HOMO e LUMO na Molécula de Tetraazapentaceno .	44
3.3	Transferência de carga e a Teoria de Marcus	45
3.4	Resultados Obtidos	49
4	Conclusões	55
5	Anexo:Artigo Publicado	56
	Referências Bibliográficas	64

Lista de Figuras

1.1	(a) OLED orgânico emissor de luz Azul (http://www.techtudo.com.br). (b) Painel solar Fotovoltaico Flexível (http://www.portal-energia.com acesso: 30/07/2017). (c) Painel solar Fotovoltaico (http://ineam.com.br acesso: 30/07/2017). (d) Papel eletrônico orgânico (https://www.bernabauer.com acesso:30/07/2017).	10
1.2	(a) Formação de bandas de energia na molécula de benzeno devido à superposição dos orbitais moleculares. (b) Aproximação de banda rígida para uma cadeia polimérica infinita.	12
1.3	(a) Mostra a substituição dos $CH's$ por $N's$ no aceno, onde o GAP, HOMO-LUMO, pode ser sistematicamente diminuído. (b) Mostra a substituição dos $CH's$ por $N's$ no 3,9-diazatetraceno.	14
1.4	Moléculas do tipo Azaaceno.	15
1.5	Compostos de N,N' -dihidro, (A) forma reduzida e (B) forma oxidada. . .	16
1.6	Etapas entre a injeção de cargas e emissão de luz (OLEDs) e a absorção de luz e coleta de cargas (OPVs), sendo relevante o transporte de cargas no funcionamento do dispositivo.	17
1.7	Arranjo cristalino de $Per_2Au(mnt)_2$ (a)Projeção no plano perpendicular a b; (b) Visão perpendicular à direção de empilhamento.	19
1.8	Conformações possíveis para o dímero de Benzeno, (1) <i>Sandwich</i> , (2) <i>T-Shaped</i> , (3) <i>Parallel-displaced</i>	21
2.1	Representação do Sistema molecular composto por M núcleos e N elétrons.	24

2.2	Diagrama da Superfície de Energia Potencial (SEP) que representa o estado inicial e final da transferência de elétrons para estado Adiabático. Onde, Q_D e Q_A são as coordenadas nucleares na posição de equilíbrio, Q_C representa a menor energia na superfície de cruzamento entre o estado inicial e final e V_{DA} é a diferença entre as superfícies.	36
2.3	Gráfico dos níveis de energia: (a)Energias equivalentes e (b)Energias de sítio não equivalentes.	40
3.1	(a) HOMO de duas moléculas de tetraazapentaceno separadas a uma grande distância (esquerda e direita) e de um dímero (centro) onde as duas moléculas se encontram uma sobre a outra. O desdobramento em energia dos níveis ΔE é aproximadamente igual ao dobro da integral de transferência para buracos $2V_{HOMO}$. (b) Densidade de energia para os orbitais correspondentes aos níveis da figura 3.1a. (c) LUMO para a mesma molécula. O desdobramento em energia dos níveis ΔE é, neste caso, aproximadamente igual ao dobro da integral de transferência para elétrons $2V_{LUMO}$. (d) Ilustração da função de onda para os orbitais correspondentes aos níveis da Figura 3.1c.	45
3.2	Cristal molecular formado a partir de moléculas de Tetraazapentaceno. . .	47
3.3	Conformações 3.3(a) e 3.3(b). Grupos metílicos ligados ao átomo de silício foram omitidos para fornecer uma melhor visualização. As setas duplas representam a direção analisada na busca do mínimo de energia.	48
3.4	O gráfico da esquerda corresponde à energia potencial da conformação 1, isto é, a estrutura representada na Fig. 3.3(a); o painel direito de conformação 2, representado na Fig. 3.3(b), em vermelho tem-se as curvas resultante do deslocamento da molécula central para cada trímero e em preto foi feito um ajuste quadrático dos pontos em vermelho.	49
3.5	Mapa de energia para deslocamentos horizontais e verticais.	50

3.6	Taxa de transferência do elétron (painel principal) e do buraco (inserção) como uma função da temperatura. As linhas sólidas correspondem ao procedimento ponderado de Boltzmann como empregado por [40], enquanto as linhas tracejadas correspondem ao tradicionalmente aplicado distribuição uniforme.	51
3.7	Integral de Hopping para elétrons (painel principal) e buracos (inset) em função da temperatura	52
3.8	Mobilidades de buracos simulados para temperaturas variando de $50K$ a $300K$	53

Abstract

The chemical structure of pentacene proposes wide applicability in organic electronic devices for molecules of the Azaacens type. The manufacturing of electronic devices from the organic semiconductors will be motivated by the increase of the capacity and performance of the systems followed by the reduced cost of manufacture. Understanding the mechanism behind charge transport is fundamental for material and device design. In this work we aimed to calculate transfer rates and charge mobility through electronic coupling and reorganization energy between parallel molecules of Tetraazapentacene by the theory of Marcus. Charge hopping based on Marcus theory is often used to predict charge carrier mobilities in organic crystals, although it is known to systematically underestimate the values. Here we show that this deficiency may lie on a fundamental aspect of quantum statistical averages, rather than on the approximation itself. Under adequate Boltzmann weighing procedure used to evaluate electron and hole transfer integrals, a kinetic Monte Carlo model is employed to describe mobilities in an Azaacene derivative. The values are in good agreement with experimental data suggesting that the evaluation of transfer integrals may be the weak link in hopping transport models.

Resumo

A estrutura química do pentaceno propõe ampla aplicabilidade em dispositivos eletrônicos orgânicos para moléculas do tipo Azaaceno. A fabricação de dispositivos eletrônicos a partir dos semicondutores orgânicos será motivada pelo aumento da capacidade e desempenho dos sistemas, seguido pelo custo reduzido de fabricação. Entender o mecanismo por trás do transporte de carga é fundamental para o design de materiais e dispositivos. Neste trabalho pretendemos calcular as taxas de transferência e a mobilidade de carga através do acoplamento eletrônico e da energia de reorganização entre moléculas paralelas do Tetraazapentaceno pela teoria de Marcus. A transferência de carga, hopping, é baseada na teoria de Marcus é frequentemente usado para prever mobilidades de portadores de carga em cristais orgânicos, embora seja conhecido por subestimar sistematicamente esses valores. Aqui mostramos que essa deficiência pode estar em um aspecto fundamental das médias estatísticas quânticas, e não na própria aproximação. Utilizamos um procedimento ponderado por Boltzmann para avaliar as integrais de transferência de elétrons e buracos. O Modelo de Monte Carlo Cinético foi empregado para descrever as mobilidades de carga em um derivado de Azaaceno. Os valores estão em boa concordância com dados experimentais sugerindo que a avaliação de integrais de transferência pode ser o elo fraco em modelos de transporte em hopping.

Apresentação

Nos últimos anos, a demanda por fontes alternativas de energia elétrica tem apresentado um crescimento significativo [1]. A tecnologia dos fotovoltaicos é uma alternativa viável para a conversão de energia solar em energia elétrica. Neste sentido, os fotovoltaicos orgânicos (OPVs-*Organic Photovoltaics*) combinam propriedades mecânicas comumente observadas nos sistemas orgânicos, com propriedades eletrônicas de semicondutores inorgânicos típicos [2]. A conversão de luz solar em energia elétrica via células solares orgânicas pode ser vista como uma solução promissora na fabricação de dispositivos com baixo impacto ambiental e boa relação custo-eficiência [3]. Esses materiais são muito promissores do ponto de vista tecnológico. O estudo de dispositivos fotovoltaicos tem gerado grandes avanços tecnológicos, aumentando ainda mais o interesse no uso de materiais orgânicos em sistemas eletrônicos. Tais sistemas são utilizados para o desenvolvimento de dispositivos a base de moléculas com características eletrônicas próprias. Como consequência da empregabilidade desses materiais, observou-se, nos últimos anos, o desenvolvimento de dispositivos com menor custo de fabricação, maior processabilidade, flexibilidade entre outras características [4].

Neste trabalho apresentamos o estudo das propriedades de transporte de carga em novos semicondutores orgânicos. O trabalho se divide basicamente em: introdução, modelo teórico, resultados e discussões e conclusões e perspectivas. Primeiramente apresentamos uma introdução, descrita no capítulo 1, resgatando aspectos históricos e mostrando as principais características desses materiais. Depois apresentamos o modelo teórico utilizado na descrição do transporte de carga para esse estudo, capítulo 2, em seguida passamos então a descrever os resultados e discussões obtidos, capítulo 3. Por fim apresentamos as conclusões e perspectivas, capítulo 4, obtidos no desenvolvimento deste trabalho, em seguida o apêndice com o artigo construído por meio dos resultados obtidos e as respectivas bibliografias utilizadas como referenciais teóricos para este trabalho.

1 Introdução

1.1 Semicondutores Orgânicos

Entre os primeiros estudos abordando condução por meio de materiais orgânicos destacam-se aqueles realizados pelos pesquisadores Aviram e Ratner, na década de 70 [5]. Desde então, a construção de dispositivos eletrônicos tendo como base as moléculas orgânicas vem sendo estudado. Por meio do uso de materiais orgânicos é viável, por exemplo, a construção de diodos orgânicos emissores de luz (OLED), painéis fotovoltaicos, painéis solares, papéis eletrônicos flexíveis entre outros dispositivos eletrônicos [2,3]. A figura 1.1 mostra alguns exemplos de aplicações em dispositivos construídos à base de materiais orgânicos.

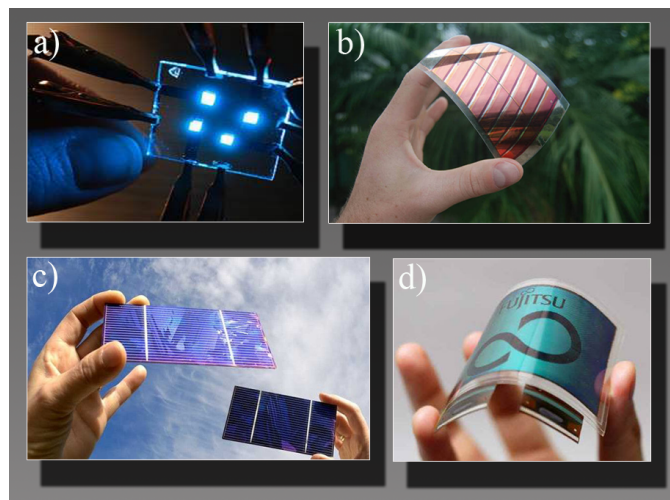


Figura 1.1: (a) OLED orgânico emissor de luz Azul (<http://www.techtudo.com.br>). (b) Painel solar Fotovoltaico Flexível (<http://www.portal-energia.com> acesso: 30/07/2017). (c) Painel solar Fotovoltaico (<http://ineam.com.br> acesso: 30/07/2017). (d) Papel eletrônico orgânico (<https://www.bernabauer.com> acesso:30/07/2017).

O estudo teórico de novos materiais semicondutores é feito a partir da análise de diversos parâmetros envolvidos no processo de transporte de carga e cálculos que

caracterizem a estrutura eletrônica e a geometria desses materiais [3]. É possível simular teoricamente, as interações moleculares descrevendo as propriedades de transporte de carga de forma coerente. Estes cálculos têm como finalidade caracterizar os novos sistemas e descrever as propriedades físico-químicas através de estudos teóricos baseado em estudos experimentais.

A tecnologia atual é baseada principalmente em semicondutores inorgânicos, que apresentam propriedades de transporte de carga (elétrons ou buracos), em alguns aspectos similares aos semicondutores orgânicos. Os materiais à base de carbono por outro lado têm atraído atenção por ser uma alternativa viável na construção de novos dispositivos eletrônicos [3].

Com a atual tecnologia, a síntese e manipulação de materiais orgânicos vêm possibilitando um grande avanço na construção dos dispositivos eletrônicos. Desta forma, pesquisadores vêm empregando como método de obtenção de energia elétrica semicondutores à base de pentaceno, benzeno, antraceno, entre outras moléculas. A aplicabilidade dos semicondutores orgânicos se dá desde circuitos integrados a dispositivos de armazenamento de dados. A grande maioria destes dispositivos depende dos processos físicos como a criação, aniquilação e dinâmica dos portadores de carga. A inclusão de sistemas orgânicos em dispositivos eletrônicos mostra uma série de restrições. Neste contexto, o estudo da estrutura eletrônica e da dinâmica molecular em condutores orgânicos vem desempenhando um papel fundamental tanto no entendimento desses novos materiais quanto no melhoramento tecnológico dos dispositivos a base de semicondutores orgânicos.

Por outro lado, os semicondutores orgânicos apresentam em sistemas π -conjugados ao longo do eixo central com alternância entre ligações simples e duplas. A condução de energia pode ser explicada observando seus orbitais moleculares. Quando o número de orbitais moleculares aumenta, eles se distribuem muito próximos uns dos outros, onde convergem em bandas. Entre estas, os orbitais antiligantes π^* formam a banda de condução e os orbitais ligantes π formam a banda de valência. O espaço entre as duas bandas de energia é chamado de "band gap" que representa a energia para mover um elétron do orbital mais alto ocupado **HOMO** (*highest occupied molecular orbital*) para o orbital molecular mais baixo desocupado **LUMO** (*lowest unoccupied molecular orbital*) (ver figura 1.2 (b)). As bandas passam a ser consideradas contínuas e não mais discretas, por

apresentarem uma distância mínima entre os orbitais moleculares. Fazendo esta análise em uma cadeia polimérica um sistema unidimensional, considerando infinitos monômeros observa-se que ocorre uma sobreposição de orbitais do tipo π fazendo com que os elétrons fiquem delocalizados por toda a cadeia um processo análogo ocorre com os cristais moleculares. A figura abaixo (ver figura 1.2 (a)) indica a formação dos níveis de energia para uma molécula de Benzeno e cada átomo da molécula contribui para o sistema- π com um nível de energia [4].

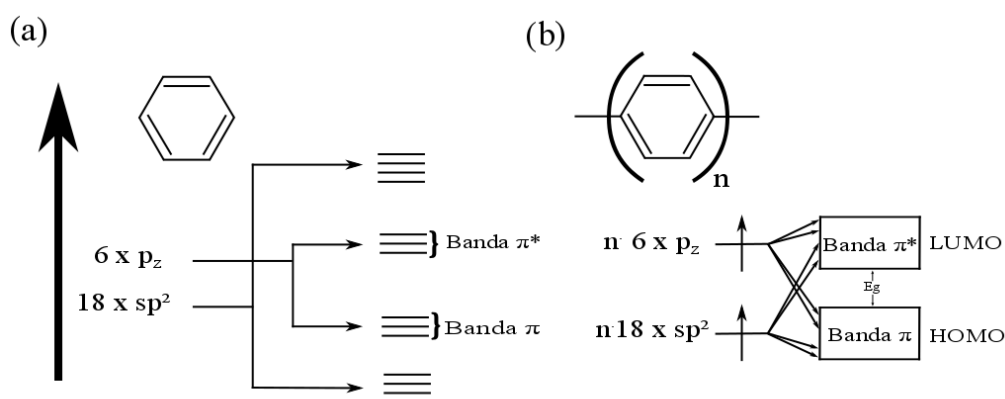


Figura 1.2: (a) Formação de bandas de energia na molécula de benzeno devido à superposição dos orbitais moleculares. (b) Aproximação de banda rígida para uma cadeia polimérica infinita.

Cada banda de energia representa a quantidade de estados eletrônicos permitidos no sistema. De maneira geral podemos classificar o material em isolante, semicondutor ou condutor dependendo da ocupação eletrônica dos níveis de energia. Em uma banda de energia totalmente preenchida não há estados de energia livres para que o elétron se desloque. Nesse caso só teremos um condutor quando as bandas de energia estiverem parcialmente preenchidas e o *gap* for pequeno o suficiente para que os níveis da banda de condução estejam acessíveis aos elétrons da banda de valência. No caso dos semicondutores orgânicos o *gap* é tal que a condição de condução não é satisfeita, porém, também não é grande o suficiente para ser caracterizado com um isolante. O processo de condução de carga em semicondutores orgânicos se dá por meio da excitação de elétrons ou da injeção de cargas usualmente via aplicação de um campo elétrico ou absorção de luz. Nesse caso, o elétron se desloca da banda de valência para a banda de condução, ocorrendo assim, o transporte de carga [4]. Assim os níveis de energia próximos ao HOMO e LUMO são

importantes para o estudo das propriedades condutoras do material.

1.2 Azaacenos

Os acenos e seus derivados são uma classe importante de compostos orgânicos que compõem a estrutura dos semicondutores orgânicos, sua estrutura química é formada por uma série de anéis de Benzeno ligados entre si mediante a uma ligação covalente. Para modificar as propriedades ópticas e elétricas, viabilizando diversas aplicações em dispositivos optoeletrônicos, os heteroátomos podem ser inseridos nos anéis de Benzeno através da substituição dos átomos de carbono por meio de uma dopagem. Assim, os tipos, números, valências e posições de tais átomos dopados alteram as propriedades das moléculas incluindo os orbitais moleculares de fronteira, bandgap, entre outras propriedades [6].

Quando os heteroátomos fazem o doping com átomos de nitrogênio (N), os heteroacenos são classificados como Azaacenos ou N -heteroacenos. Apesar de os primeiros azaacenos terem sido sintetizados há mais de cem anos, estes compostos tiveram destaque recentemente nos trabalhos de Miao e Nuckolls [6] por terem apresentado o dihidrodiazapentaceno com um desempenho promissor na fabricação de OFET (Transistor orgânico de efeito de campo). Iniciando assim, a síntese e caracterização dos Azaacenos como promissores para o transporte de carga em semicondutores orgânicos [6].

A introdução de átomos penta valentes em um semicondutor puro, faz com que apreçam elétrons livres no seu interior, como esses átomos fornecem elétrons para o seu cristal semicondutor recebem o nome de impurezas doadoras. Todo cristal dopado por impurezas doadoras é classificado como semicondutores do tipo N -representado por: tipo n de negativo- referindo-se a carga do elétron. Para um semicondutor puro dopado com átomos trivalentes tem-se o aparecimento de buracos livres no seu interior, como esses átomos recebem elétrons eles são denominados de impurezas aceitadoras. Todo cristal puro dopado com impurezas aceitadoras é classificado como semicondutor do tipo P , representado por-tipo p de positivo- onde se refere à falta de carga negativa do elétron. Os átomos de nitrogênio judiciosamente colocados induzem a mobilidade do buraco, com isso os azaacenos são tidos como materiais de transporte tanto de elétrons, quanto de

buracos [7].

As recentes pesquisas para se obter propriedades do tipo n em derivados de tetraceno e pentaceno têm-se centrado na substituição do núcleo de aceno por grupos de remoção de elétrons, assim como halogêneos e nitrilos. Outras estratégias têm focado na incorporação de nitrogênio no aceno. Cálculos teóricos indicam que a substituição de $CH's$ por $N's$ (ver fig.1.3(a)) pode diminuir sistematicamente o gap. Desta forma, para melhorar a descrição da síntese dos acenos utilizam-se moléculas onde ocorre a substituição de átomos de carbono por átomos de nitrogênio, o prefixo aza descreve na química essa substituição, onde apresentam propriedades de tipo n descritas anteriormente. As moléculas que compõem esse tipo de sistema são moléculas de pentaceno, tetraceno, hexaceno entre outras moléculas (ver figura 1.4) que atualmente são bastante utilizadas na eletrônica orgânica [7].

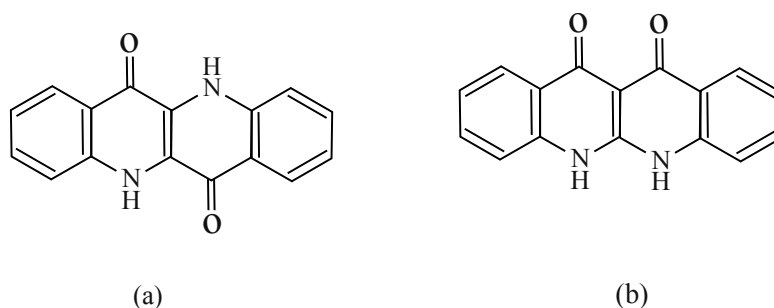


Figura 1.3: (a) Mostra a substituição dos $CH's$ por $N's$ no aceno, onde o GAP, HOMO-LUMO, pode ser sistematicamente diminuído. (b) Mostra a substituição dos $CH's$ por $N's$ no 3,9-diazatetraceno.

A aplicação de Azaacenos em dispositivos eletrônicos orgânicos necessita do conhecimento de suas estruturas no estado sólido. Os sistemas compostos por Azaacenos têm como base os acenos lineares que se destacam quanto à sua estrutura eletrônica orgânica. A molécula de pentaceno, além de ser uma molécula planar formada por cinco anéis aromáticos de benzeno em sua estrutura eletrônica apresenta 22 elétrons- π , cada elétron pertencente a um átomo de carbono. Os seus orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, mostram fortes contribuições dos orbitais de carbono $2p_z$. A sua estrutura planar

permite uma abordagem voltada para a física do estado sólido. Com isso, a molécula de Pentaceno foi alvo de grande interesse nos últimos anos [8].

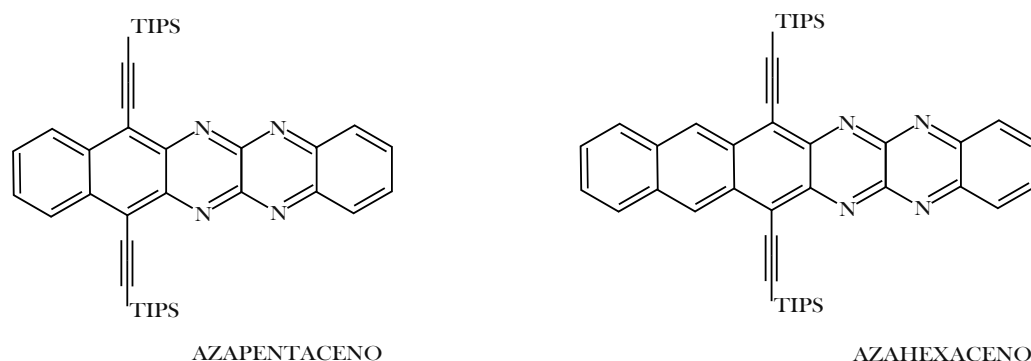


Figura 1.4: Moléculas do tipo Azaaceno.

As moléculas do tipo Azaacenos são descritas como importantes para a fabricação de dispositivos eletrônicos orgânicos fotossensíveis entre outras aplicações. Estes materiais possuem bandas de absorção na região UV visível do espectro. São frequentemente adicionados substituintes para aumentar a solubilidade e controlar o comportamento de empacotamento num cristal ou película fina. A maioria dos trabalhos sobre acenos lineares, como tetraceno e pentaceno, tem-se centrado na utilização destes materiais para transportar buracos como materiais de tipo *p*. Nos últimos anos, foram obtidas boas mobilidades de portadores de buracos. Entretanto, poucos tetracenos e pentacenos lineares foram relatados com propriedades do tipo *n*, anteriormente citadas [7].

As propriedades eletrônicas dos azaacenos resultam em maior resistência à oxidação e maior potencial de transporte de elétrons, onde ambas propriedades foram demonstradas recentemente. Os primeiros azaacenos com maior aromaticidade são conhecidos desde o final do século 19. O azaapentaceno oxidado foi preparado em 1967 pelos grupos de Leete e Zimmermann por desidrogenação -retirada de hidrogênio- dos seus compostos *N,N'*-di-hidroxi (figura 1.5 A e B) utilizando quinonas ou sais de chumbo [7].

Um ponto significativo é a aromaticidade dos sistemas do tipo Azaacenos. Neste caso são mais estáveis e mais simétricos do que se presumia apresentando uma magnetização intrínseca. Em sua forma reduzida, figura 1.5 A, as moléculas do tipo azaacenos são compostos que apresentam um número maior de carga negativa, os elétrons,

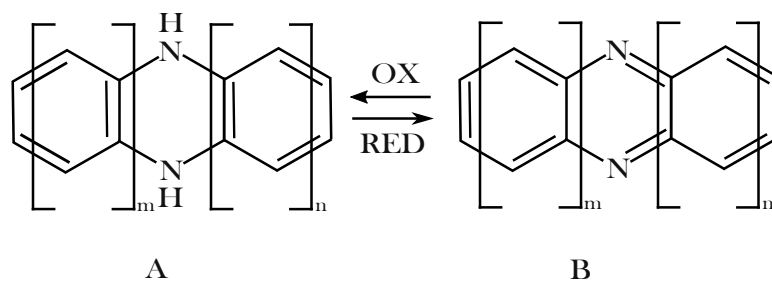


Figura 1.5: Compostos de N,N' -dihidro, (A) forma reduzida e (B) forma oxidada.

enquanto que em sua forma oxidada, figura 1.5 B, as moléculas apresentam quantidades menores de elétrons. Estas moléculas chamam atenção para sua forma aromática. Os azaacenos são classificados em tetraazaacenos, azapentacenos, azahexacenos e azaheptacenos comumente utilizados no estudo do transporte de carga em semicondutores orgânicos [7].

A introdução de átomos de nitrogênio no perímetro aromático dos acenos estabiliza seus orbitais moleculares de fronteira e aumenta a sua afinidade eletrônica. As lacunas HOMO-LUMO em azaacenos em que os átomos de nitrogênio estão colocados simetricamente são semelhantes aos dos acenos. Entre os azaacenos mais utilizados atualmente destaca-se o tetraazapentaceno, que é utilizado principalmente em transistores de efeito de campo orgânicos, diodos orgânicos emissores de luz (OLED), dispositivos orgânicos fotovoltaicos, entre outras aplicações [7].

A figura 1.6 apresenta um esquema detalhado do funcionamento interno dos OLEDs e OPVs, onde ocorre o transporte de carga [7]. Sendo a principal ferramenta para o funcionamento de dispositivos oriundos de semicondutores orgânicos. Tem-se como parâmetros importantes para a maior eficiência das propriedades de transporte de carga as integrais de transferência de elétrons e buracos. Tais propriedades de transporte de carga são definidas por um processo chamado de Acoplamento Eletrônico. Abordaremos este tópico mais detalhadamente no capítulo 3 deste projeto. Uma célula fotovoltaica orgânica, OPV, funciona de maneira complementar. A Luz é absorvida em uma das duas camadas doadora (D) e aceitadora (A), criando estados excitados que se difundem para a interface Doador/Aceitador. A diferença de potencial de ionização e as afinidades eletrônicas D/A fazem com que estes estados eletrônicos se dissociem em portadores de

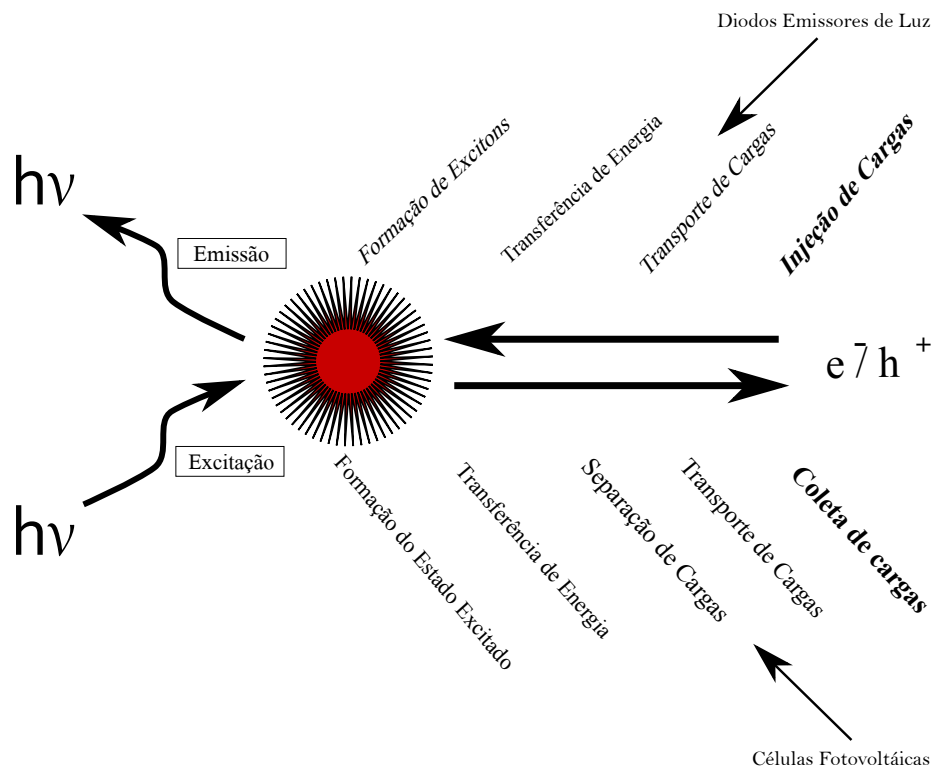


Figura 1.6: Etapas entre a injeção de cargas e emissão de luz (OLEDs) e a absorção de luz e coleta de cargas (OPVs), sendo relevante o transporte de cargas no funcionamento do dispositivo.

carga livres - elétrons e buracos que se comportam nas moléculas como portadores de carga. O OLED produz luz pela injeção de carga dos eletrodos de contato. Os portadores de carga, elétrons e buracos são injetados na camada de transporte de carga que migram em direção ao centro do dispositivo, sob a influência do campo aplicado. Em seguida essas cargas injetadas formam os éxcitons que por fim emitem Luz.

1.3 Cristais moleculares Orgânicos

1.3.1 Condução de Carga em Semicondutores Orgânicos

Os semicondutores orgânicos, do tipo π -conjugados, tem traçado um longo

caminho desde a descoberta de sua condutividade elétrica no início dos anos 70. Como marco inicial o grupo de pesquisa de Cowan sintetizou o cristal orgânico doador de elétrons, tetrathiafulvaleno (TTF), e o cristal aceitador de elétrons, tetracianoquinodimetano (TCNQ), onde formava uma pilha unidimensional resultando em um material com *bandgap* estreita e com um alto valor de condutividade elétrica, da ordem de $1 \times 10^3 \text{ Scm}^{-1}$ próximo ao valor da condutividade do cobre [19]. Onde, além da sua condutividade elétrica, constatou-se a propriedade de anisotropia para esse material [20]. Abaixo Tabela de condutividade de alguns materiais isolantes, semicondutores e condutores.

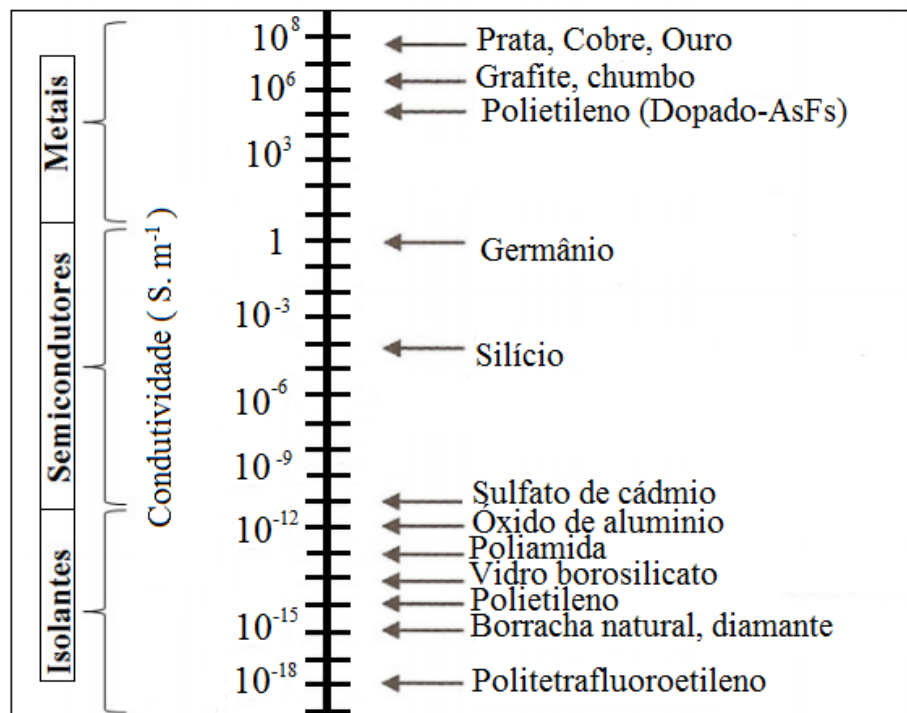


Tabela 1.1: Tabela de condutividade elétrica de diferentes tipos de materiais.

Os sistemas cristalinos são compostos por moléculas empilhadas onde ocorre o transporte de carga de uma molécula para outra em diferentes dimensões. Na direção do empilhamento, que se torna perpendicular ao plano das moléculas, a sobreposição é forte, mas lateralmente a intensidade da sobreposição se torna fraca. O sistema, do ponto de vista eletrônico, apresenta características de uma substância anisotrópica, ou seja, suas características de semicondutor orgânico variam com relação à direção do plano das moléculas. O valor da condutividade elétrica, nas direções longitudinal e transversal podem atingir valores da ordem de 10^3 Vs . Em termos físicos, podemos considerar o sistema

eletrônico como quase unidimensional. Como exemplo da distribuição das moléculas em um cristal molecular temos a figura 1.7 que nos mostra a arranjo cristalino ordenado do composto de $Per_2Au(mnt)_2$ [19].

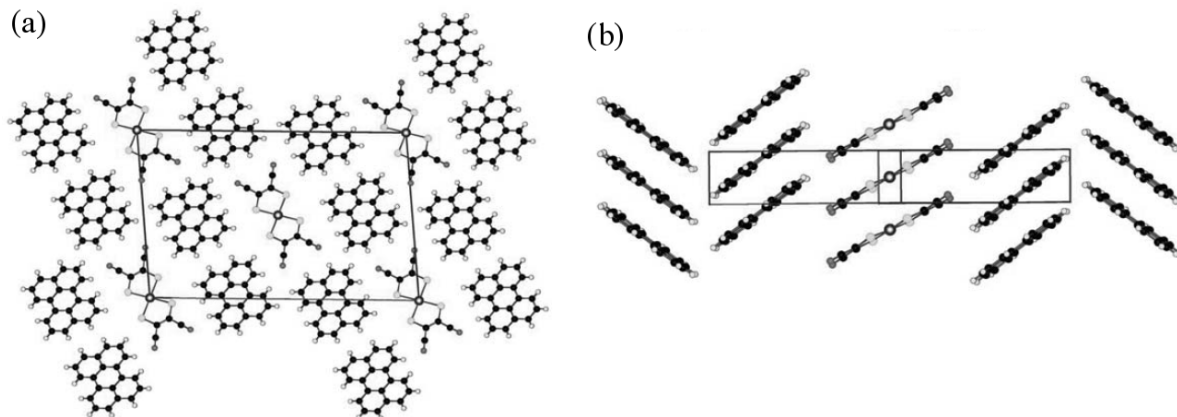


Figura 1.7: Arranjo cristalino de $Per_2Au(mnt)_2$ (a)Projeção no plano perpendicular a b; (b) Visão perpendicular à direção de empilhamento.

1.3.2 Mobilidade de Carga e Processos Intermoleculares

A mobilidade de carga está diretamente ligada a alguns aspectos importantes como a morfologia molecular, desordem, tamanho e peso da molécula, pressão, entre outros fatores. Para que ocorra um transporte de carga eficiente às cargas das moléculas devem ter uma mobilidade eficaz de maneira que a carga não fique aprisionada ao saltar de uma molécula para outra ou espalhar-se pela rede. Em semicondutores orgânicos a mobilidade de carga é um parâmetro importante a ser aprimorado. O mecanismo de transporte de carga está diretamente ligado a processos intermoleculares. Os processos intermoleculares podem ocorrer de duas formas: processos de transferência de energia e processos de transferência de cargas. Em semicondutores orgânicos a superposição molecular é baixa e desordenada, o que torna seus níveis de energia dispersos. Para esta pesquisa estudamos apenas o transporte de carga em semicondutores orgânicos.

A transferência de carga nas moléculas ocorre quando o elétron salta de uma molécula para outra, o spin do elétron juntamente com a sua energia se conservam. O

seu transporte de carga pode ser interpretado como um salto de um elétron ou buraco para molécula vizinha. Essa transferência é conhecida como taxa de hopping. Observou-se experimentalmente que a taxa de hopping é igual à taxa de transferência de elétrons multiplicada pela taxa de transferência de buracos entre moléculas [22].

O termo de hopping é definido pela equação abaixo:

$$t_{i,j} = \int dr \phi_i^*(r) \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U(r) \right] \phi_j(r) \quad (1.1)$$

Onde o termo $t_{i,j}$ é a probabilidade de se encontrar o elétron nos sítios i e j após os saltos, $\phi_{i,j}^*(r) = \phi(r - r_{i,j})$ (r_i são as coordenadas no i -ésimo sítio) são os orbitais atômicos e $U(r)$ são os potenciais de rede. No entanto a descrição do mecanismo de hopping será feito por meio da teoria de Marcus descrita nos próximos capítulos.

1.3.3 π -Stack

Na física de semicondutores orgânicos o termo π -stack refere-se especificamente ao empilhamento ou interações covalentes entre anéis aromáticos de moléculas que contém em sua estrutura ligações do tipo π . Tais interações são importantes para o estudo do transporte de carga em semicondutores orgânicos. Essas interações ocorrem diretamente entre os dímeros cujo interior atuam forças de dissipação entre os anéis aromáticos, especificamente nos núcleos das moléculas chamados de centroides.

Tomando como exemplo, o empilhamento do tipo π da molécula de Benzeno é caracterizado por uma energia de ligação de $8 - 12 \text{ kJ/mol}$, na fase gasosa, com uma distância de $4,96 \text{ \AA}$ entre centroides, inicialmente na conformação T -Shaped (em forma de T). Para esta conformação, a energia de ligação é pequena, tornando assim o dímero de benzeno estável a baixas temperaturas [21]. Outros exemplos de empilhamento do tipo π , encontram-se em cristais moleculares orgânicos. As estruturas cristalinas caracterizam-se por apresentar moléculas paralelas e perpendiculares em compostos aromáticos [22]. As três conformações possíveis para dímeros podem ser chamadas de: *Sandwich* (sanduíche), *T-shaped* (em Forma de T) e *Paralell-displaced* (Paralelo deslocado), representadas na figura 1.8.

As duas conformações mais estáveis são as conformações *Sandwich* e *T-Shaped*. A conformação *sandwich* apresenta máximos de energia nas sobreposições do sistema

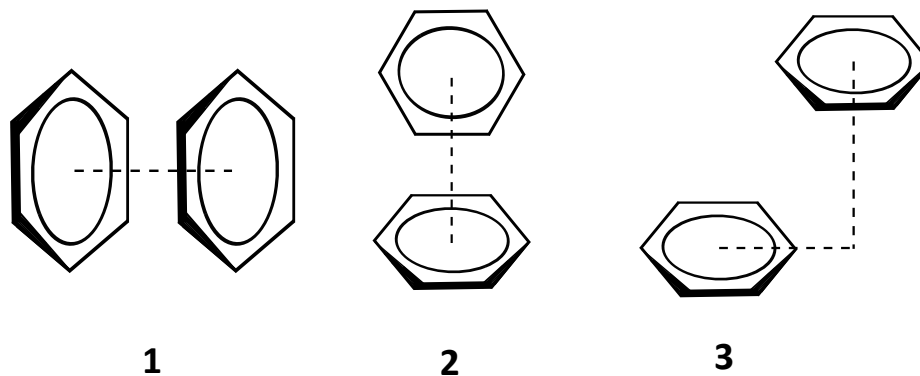


Figura 1.8: Conformações possíveis para o dímero de Benzeno, (1)*Sandwich*, (2)*T-Shaped*, (3)*Parallel-displaced*

com ligações do tipo π . As energias de ligações relativas das três conformações de interação π -stack podem ser justificadas pelo equilíbrio existente entre as forças de dispersão de van der Waals no dímero da molécula de Benzeno [23]. As forças de dispersão clássicas por sua vez resultam do movimento de correlação dos elétrons por meio das interações moleculares. À medida que a massa molecular aumenta a força de dispersão de van der Waals tende a aumentar. O dipolo CH existente no anel aromático do Benzeno possui cargas positivas e cargas negativas em seus átomos representadas por uma nuvem de elétrons acima e abaixo do anel aromático. O dímero de benzeno na conformação sanduíche é estabilizado pelas forças de dispersão de van der Waals, mas desestabilizado por interações de carga. A conformação em paralelo reduz as interações repulsivas e estabiliza o dímero. Em contraste, a posição T apresenta cargas favoráveis, visto que a carga positiva de um anel de benzeno interage com a carga negativa do outro. Nessa configuração os anéis de Benzeno estão mais distantes, de modo que as interações de carga compensam as forças de dispersão que diminuem [24].

Atualmente dispositivos à base de cadeias poliméricas sofrem com problemas relacionados à morfologia. Os cristais moleculares são a classe de materiais, dentro dos semicondutores orgânicos com maior potencial de aplicabilidade tecnológica imediata. De maneira geral, os cristais moleculares baseados em anéis aromáticos combinam propriedades eletrônicas típicas de semicondutores com propriedades ópticas e mecânicas inerentes

aos orgânicos.

2 Modelo Teórico

Neste capítulo serão abordadas as definições para tratar de sistemas de muitos corpos. O estudo será feito por meio de aproximações capazes de descrever com maior precisão o sistema em estudo. Um dos objetivos é encontrar as soluções aproximadas da equação de Schrödinger não-relativística e independente do tempo, apresentando alguns métodos matemáticos de aproximação para a resolução do problema.

2.1 O Problema de Muitos Corpos

Para calcular as propriedades de sistemas moleculares é necessário descrever algumas aproximações que serão utilizadas, baseadas na equação de Schrödinger não relativística independente do tempo [25]:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.1)$$

Para tratar um sistema com muitos corpos constituído de M núcleos e N elétrons demonstrado na figura 2.1, onde A e B representam os núcleos do sistema e i e j os elétrons do sistema, utiliza-se uma aproximação quântica comumente abordada para este de tipo de sistema. As distâncias relativas estão representadas por R_k e r_l , Z_A e Z_B são os números atômicos dos núcleos A e B e \hbar é a constante de Planck.

O hamiltoniano do sistema dada por unidades atômicas pela equação abaixo [27]:

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

O operador hamiltoniano da equação 2.2 apresenta os seguintes parâmetros:

1. R_{AB} é a distância entre os núcleos A e B , $R_{AB} = |R_A - R_B|$.
2. r_{iA} é a distância entre o núcleo A e o elétron i , $r_{iA} = |r_A - r_i|$.
3. r_{ij} é distância entre os elétrons i e j , $r_{ij} = |r_i - r_j|$.
4. Z_A é o número atômico do átomo A .
5. M_A é a razão da massa do núcleo A em relação ao elétron i .

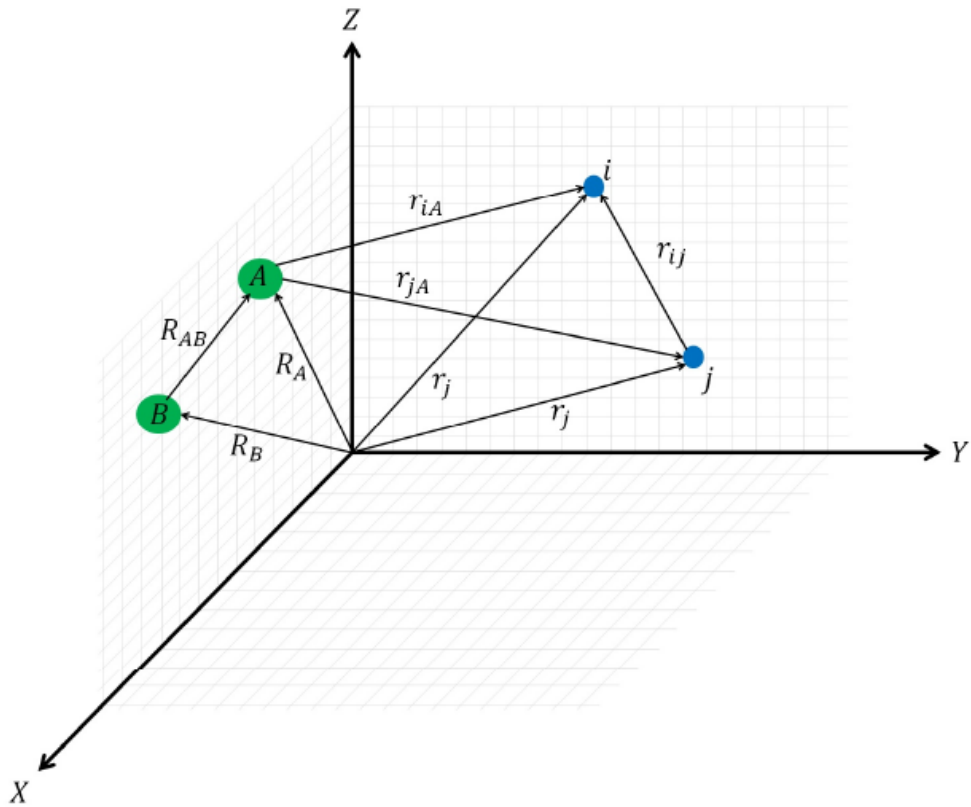


Figura 2.1: Representação do Sistema molecular composto por M núcleos e N elétrons.

A equação 2.2 representa os termos da energia cinética de interação dos elétrons, no primeiro termo, no segundo termo, a energia cinética dos núcleos, no terceiro termo a energia potencial entre núcleos e elétrons e no quarto e último termo a energia potencial entre os elétrons, respectivamente. Podendo ser dividida em duas partes: Uma parte eletrônica e outra parte nuclear. Este procedimento é baseado na Aproximação de Born-Oppenheimer sendo fundamental para a Física Atômica e Molecular na separação dos movimentos atômicos e nucleares. Essa aproximação será melhor descrita na próxima seção.

2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A ABO é uma aproximação de grande importância para a mecânica quântica, especificamente para a área de Física atômica e Molecular. Tem como base a análise do movimento dos núcleos e dos elétrons. Esta aproximação parte do princípio que a massa dos núcleos é muito maior que a massa dos elétrons, desta maneira a velocidade dos núcleos é pequena comparada a velocidade do elétron. Desta forma os núcleos sentem os elétrons como se estes fossem uma nuvem de carga, enquanto os elétrons sentem os núcleos como se estivessem parados. A expansão adiabática que representa o sistema é dada pela equação:

$$\psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_A\}) = \phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\chi(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.3)$$

Na equação 2.3, $\phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})$ é uma função de onda eletrônica, que depende das coordenadas dos elétrons \vec{r} e das coordenadas nucleares \vec{R} , parametricamente, enquanto $\chi(\{\mathbf{R}_A\})$ depende somente das coordenadas nucleares. Assim a equação de Schrödinger total pode ser escrita como:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \right] \phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\chi(\{\mathbf{R}_A\}) = E\phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\chi(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.4)$$

Reescrevendo a equação 2.4 temos:

$$\begin{aligned} & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\chi(\{\mathbf{R}_A\}) - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\chi(\{\mathbf{R}_A\}) - \\ & + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} \phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\chi(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\chi(\{\mathbf{R}_A\}) + \\ & + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\chi(\{\mathbf{R}_A\}) = E\phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\chi(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.5) \end{aligned}$$

Desenvolvendo o termo $\nabla_A^2 \phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})\chi(\{\mathbf{R}_A\})$:

$$\begin{aligned} \nabla_A^2 \phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \chi(\{\mathbf{R}_A\}) &= \nabla_A^2 (\phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \chi(\{\mathbf{R}_A\})) + \nabla_A^2 (\phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})) \chi(\{\mathbf{R}_A\}) + \\ &+ 2 \nabla_A (\phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\})) \cdot \nabla_A (\chi(\{\mathbf{R}_A\})) \end{aligned} \quad (2.6)$$

A função de onda dos elétrons depende parametricamente das coordenadas nucleares do sistema, com isso, o primeiro e terceiro termo da equação 2.6 serão desprezados. A partir desta consideração, a equação de Schrödinger original pode ser separada em duas equações, um termo constando a parte eletrônica e o outro termo constando a parte nuclear demonstradas abaixo:

Equação que representa a parte eletrônica:

$$-\frac{1}{2\phi(r; R)} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 \phi(\{\mathbf{r}_i\}; \{\mathbf{R}_A\}) \chi(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} = -\epsilon(R) \quad (2.7)$$

Equação que representa a parte nuclear:

$$E + \frac{1}{\chi(\{\mathbf{R}_A\})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\{\mathbf{R}_A\}) + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} = -\epsilon(R) \quad (2.8)$$

Nesta aproximação a equação nuclear só poderá ser resolvida se conhecermos as soluções da equação de Schrödinger eletrônica para um grande conjunto de configurações de interações nucleares. Com a resolução da equação eletrônica 2.7 encontra-se o termo $-\epsilon(R)$, em seguida substitui-se o valor encontrado na equação nuclear 2.8, para a descrição completa do sistema. A equação nuclear pode ser descrita da seguinte forma:

$$\left[-\frac{1}{\chi(\{\mathbf{R}_A\})} \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\{\mathbf{R}_A\}) - \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(R) \right] \chi(R) = E(R) \chi(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.9)$$

Na equação 2.9 o segundo termo pode ser visto como um termo potencial definido como $V(R)$:

$$\sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \epsilon(R) = V(R) \quad (2.10)$$

Reescrevendo a equação 2.9;

$$-\sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 \chi(\{\mathbf{R}_A\}) + V(R) \chi(\{\mathbf{R}_A\}) = E(R) \chi(\{\mathbf{R}_A\}) \quad (2.11)$$

O termo $V(R)$ é definido como o potencial efetivo que define a superfície de energia potencial pelo qual o núcleo está submetido. Para a resolução da parte eletrônica da equação de Schrödinger será utilizada a Teoria do Funcional da Densidade que será abordado nas próximas seções.

2.3 Equações de Hartree-Fock

Para a equação de Schrödinger eletrônica para sistemas de muitos corpos, requer o uso de aproximações para simplificar a solução da equação. A teoria de HF é uma das teorias mais simples de aproximações para se obter um hamiltoniano em um sistema de muitos corpos. Os elétrons se movem independentemente dentro dos orbitais moleculares, que são determinados considerando que os elétrons se movem dentro de uma média de campo de todos os elétrons. Assim, a teoria do HF é baseada em uma aproximação de uma função de onda dada por um determinante de Slater para sistemas com M núcleos e N elétrons.

$$|\phi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N\rangle \quad (2.12)$$

onde os χ são os spins-orbitais moleculares. A função de onda escrita dessa forma inclui apenas a correlação eletrônica entre elétrons de spin paralelo. Uma aproximação mais acurada do sistema, que leve em conta todos os spins, vai além do HF. O conjunto otimizado dos orbitais moleculares pode ser obtido pelo método variacional minimizando a energia, usando o método SCF (do inglês, **self-consistent Field**) para problemas com muitos elétrons. A energia do estado fundamental é dada por:

$$E_0 = \langle \phi_0 | H | \phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.13)$$

onde,

$$h_{ii} = \langle \chi_i(1) | \hat{h} | \phi_i(1) \rangle = \int \chi_i^*(1) \hat{h} \chi_i(1) d\vec{x}_1 \quad (2.14)$$

sendo

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (2.15)$$

$$J_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{x}_1)\chi_j^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_i(\vec{x}_1)\chi_j(\vec{x}_2)d\vec{x}_1d\vec{x}_2e \quad (2.16)$$

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{x}_1)\chi_j^*(\vec{x}_2)\frac{1}{r_{12}}\chi_j(\vec{x}_1)\chi_i(\vec{x}_2)d\vec{x}_1d\vec{x}_2 \quad (2.17)$$

Nestas equações 2.16 e 2.17, x_1 representa as coordenadas espaciais (r) e de spin (ω) do elétron 1; r_{12} e a distância entre os elétrons 1 e 2. Portanto, podemos concluir que a energia eletrônica é um funcional dos spin-orbitais moleculares $\{\chi_a\}$.

$$E_0 = E_0[\{\chi_a\}] \quad (2.18)$$

Ao minimizarmos o valor da $E_0[\{\chi_a\}]$, obteremos as chamadas equações de HF. Para minimizar a energia eletrônica com respeito à escolha dos spin-orbitais, e consequentemente encontrar a melhor função de onda eletrônica, utilizamos o método dos multiplicadores de Lagrange. Mas antes, existe uma restrição sobre os orbitais moleculares que precisa ser levado em conta: a condição de ortonormalidade, descrita por:

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab} \quad (2.19)$$

Assim, a equação para os spin-orbitais utilizando o método dos multiplicadores de Lagrange é dada por:

$$f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}|\chi_b\rangle, \quad (2.20)$$

Onde ϵ_{ba} são os multiplicadores de Lagrange e f é o operador de Fock.

Podemos escrever a equação de HF na forma canônica, aplicando uma transformação unitária da forma,

$$\chi'_a = \sum_N^b \chi_b U_{ab}, \quad (2.21)$$

satisfazendo a seguinte relação,

$$U^\dagger = U^{-1} \quad (2.22)$$

realizada sobre os spin-orbitais $\{\chi_{ab}\}$. Portanto, a matriz que representa os multiplicadores de Lagrange torna-se diagonal,

$$\epsilon' = U^\dagger \epsilon U^{-1} \quad (2.23)$$

onde ϵ uma matriz hermitiana. É sempre possível encontrar uma matriz unitária U , tal que a transformação (2.23) diagonaliza ϵ . Assim, a equação de Hartree-Fock com spin-orbitais canônicos é escrito na forma,

$$f|\chi_a\rangle = \epsilon_a|\chi_a\rangle \quad (2.24)$$

A resolução da equação de HF consiste em resolvê-la iterativamente, obedecendo a um critério de convergência, até que a autoconsistência seja alcançada.

2.4 Teorema de Koopmans

A mínima energia de uma função de onda do tipo Slater $|\psi_0 = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N\rangle$ leva a equação de autovalores $f|\chi_a\rangle = \epsilon|\chi_a\rangle$ para os N spin-orbitais ocupados $\{\chi_a\}$. O operador de Fock tem uma dependência funcional nestes spin-orbitais ocupados, mas uma vez que os spin-orbitais são conhecidos, o operador de Fock terá um número infinito de auto-funções [26], isto é:

$$f|\chi_j\rangle = \epsilon_j|\chi_j\rangle \quad j = 1, 2, \dots, \infty. \quad (2.25)$$

Cada uma das soluções $|\chi_j\rangle$ da equação (2.21) tem uma energia ϵ_j . Os N spin-orbitais com as energias mais baixas são os chamados spin-orbitais ocupados, que

compõem ψ_0 , para os quais se costuma usar os índices a, b, \dots . O número infinito de spin-orbitais remanescente com alta energia são os spin-orbitais virtuais ou desocupados e são rotulados pelos índices r, s, \dots . Para obter as expressões para as energias orbitais ε_a e ε_r , multiplicamos a equação (2.25) por $\langle \chi_i |$, temos:

$$\langle \chi_j | f | \chi_j \rangle = \varepsilon_j \langle \chi_i | \chi_j \rangle = \varepsilon_j \delta_{ij}. \quad (2.26)$$

As energias orbitais podem ser expressas como:

$$\varepsilon_i = \langle \chi_i | f | \chi_i \rangle = \langle \chi_i | h | \chi_i \rangle + \sum_b \langle ib | ib \rangle. \quad (2.27)$$

Então teremos:

$$\varepsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab | ab \rangle, \quad (2.28)$$

$$\varepsilon_r = \langle r | h | r \rangle + \sum_{b=1}^N \langle rb | rb \rangle. \quad (2.29)$$

Sabendo que $\langle aa | aa \rangle = 0$, podemos reescrever estes resultados como segue:

$$\varepsilon_a = \langle a | h | a \rangle + \sum_{b \neq a} \langle ab | ab \rangle - \langle ab | ba \rangle, \quad (2.30)$$

$$\varepsilon_r = \langle r | h | r \rangle + \sum_b \langle rb | rb \rangle - \langle rb | br \rangle. \quad (2.31)$$

ε_a representa a energia de um elétron no spin-orbital χ_a . Esta energia é igual a energia cinética e a atração do núcleo ($\langle a | h | a \rangle$) adicionada à energia de Coulomb ($\langle ab | ab \rangle$) e troca ($-\langle ab | ba \rangle$) com cada um dos $(N - 1)$ elétrons restantes nos $(N - 1)$ spin-orbitais remanescentes $|\chi_b\rangle$, onde $b \neq a$. A integral $\langle ab | ba \rangle$ é não nula apenas se os spins dos elétrons em $|\chi_a\rangle$ e $|\chi_b\rangle$ forem paralelos. A energia do spin-orbital virtual (ε_r) tem um caráter distinto que inclui a energia cinética e a atração nuclear de um elétron em $|\chi_r\rangle$,

isto é $\langle r|h|r\rangle$, mas inclui as interações de Coulomb ($\langle rb|rb\rangle$) e de troca ($-\langle rb|rb\rangle$) com todos os N elétrons do estado fundamental HF ψ_0 , isto é, interações com todos os N spin-orbitais. Como se adicionasse a ψ_0 um elétron para produzir um estado com $(N+1)$ elétrons e ε_r representa a energia deste elétron extra.

O determinante de Slater é adotado para a solução da equação de HF para um sistema de N elétrons, ($|^N\Phi_0\rangle$) com energias dos orbitais ocupados e virtuais iguais a ε_a e ε_r , respectivamente, então, o potencial de ionização para produzir um determinante de $(N-1)$ elétrons ($|^{N-1}\Phi_a\rangle$) obtido ao se remover um elétron do spin-orbital χ_a , e a afinidade eletrônica, para produzir um determinante de $(N+1)$ elétrons, obtido ao se adicionar um elétron ao spin-orbital χ_r , são iguais a $-\varepsilon_a$ e ε_r , respectivamente.

O teorema de Koopmans calcula os potenciais de ionização e afinidades eletrônicas. A aproximação de orbitais moleculares assume que os spin-orbitais dos $(N\pm 1)$ estados eletrônicos permaneceram idênticos aos do estado de N elétrons. Esta aproximação despreza a relaxação dos spin-orbitais de ($|^{N-1}\Phi_a\rangle$) ou ($|^{N+1}\Phi_r\rangle$).

Ao otimizar os spin-orbitais dos determinantes de $N\pm 1$ elétrons, realizando um cálculo de Hartree-Fock para estes estados, teremos uma diminuição das energias $^{N-1}E_a$ e $^{N+1}E_r$, portanto, ao desprezarmos a relaxação no teorema de Koopmans, tenderemos a produzir potenciais de ionização mais positivos e afinidades eletrônicas mais negativas. Além disso, a aproximação de representar uma função de onda por um único determinante leva a erros, e os efeitos de correlação, que podemos levar em conta apenas usando aproximações que vão além da teoria de HF, produzirão correlações adicionais aos resultados obtidos pelo teorema de Koopmans. Em particular, as energias de correlação são maiores para os sistemas com maior número de elétrons. Portanto, os efeitos de correlação tendem a cancelar o erro cometido ao se desprezar a relaxação dos orbitais no cálculo do potencial de ionização, mas se adicionam ao erro associado a relaxação no caso da afinidade eletrônica. Dessa forma, os potenciais de ionização obtidos usando a aproximação contida no teorema de Koopmans são comparáveis com os valores experimentais, enquanto que as afinidades eletrônicas são razoavelmente diferentes dos valores experimentalmente obtidos.

Para uma eficiente e precisa avaliação dos potenciais de ionização através do teorema de Koopmans utilizamos da teoria do funcional da densidade (DFT). Porém,

cálculos realizados a partir desta teoria subestimam a energia de gap do orbital molecular mais alto ocupado para o orbital molecular mais baixo desocupado, atribuídos a descontinuidade do potencial de troca e correlação dentro da abordagem de Kohn-Sham [25,26]. O teorema de Koopmans fornece uma maneira de se calcular potenciais de ionização e afinidades eletrônicas, onde iremos utilizar em uma das nossas aproximações para o cálculo do acoplamento eletrônico, ao descrever a função de onda do sistema carregado positivamente (negativamente), através da função de onda do HOMO (LUMO), como veremos a seguir.

2.5 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da Densidade é um método aproximativo utilizado para determinar a função de onda e a energia de um sistema eletrônico de muitos corpos. O método DFT do inglês *Density functional Theory* é muito utilizado na Mecânica quântica e tem se mostrado uma ferramenta poderosa para explicar sistemas atômicos que estejam no estado fundamental. Esse método é utilizado para o estudo teórico do funcionamento de sistemas como: fotovoltaicos, LED, OLED, entre outros. Também aplicado na análise de espalhamento atômico e nuclear, fotoabsorção em átomos à excitações diversas em sistemas atômicos e moleculares, onde é necessário a implementação nestes casos da dependência temporal no DFT, conhecido na literatura como TDDFT, do inglês *Time Dependent Density functional Theory*. Os métodos convencionais da química quântica baseiam-se em sistemas de muitos elétrons $\psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$ [29]. Diferente do método convencional o DFT baseia-se na densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$. Desta forma esta aproximação permite que a descrição das funções eletrônicas do sistema seja apresentada de forma mais compreensível [30].

Utilizando os fundamentos teóricos formulados por Hohenberg e Kohn para descrever a essa teoria tem-se:

A função de onda do sistema é um funcional da densidade eletrônica, que determina o potencial externo do sistema $v(r)$ a energia sobre um potencial externo pode ser escrita como:

$$E_v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \quad (2.32)$$

onde $F[\rho]$ é um funcional universal da densidade definido como a soma dos funcionais da energia de repulsão e energia cinética. Reescrevendo a energia do sistema, temos:

$$\tilde{E}[\tilde{\rho}] = \int v(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} + F[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \quad (2.33)$$

Kohn e Sham propuseram uma forma para determinar a densidade eletrônica, porém, não se conhece uma função analítica para este funcional [29]. Uma forma de se achar ρ é minimizar a energia do sistema utilizando o método da autoconsistência partindo das equações de HF. A energia total do sistema é determinada, segundo Kohn e Sham, como [31]:

$$E = \sum \epsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\vec{r})v_{xc}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.34)$$

onde ϵ é a energia cinética do sistema de elétrons não interagentes com a densidade $\rho(\vec{r})$ a primeira integral representa a repulsão elétron-elétron de Coulomb; E_{xc} é a energia de troca e correlação, e na segunda integral o termo $v_{xc}(\vec{r})$ que na representação de Kohn-Sham é definido como a derivada funcional da energia total de troca-correlação [31], onde

$$v_{xc} = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.35)$$

e

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N-1} |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.36)$$

A abordagem de Kohn-Sham, permite encontrar a densidade eletrônica do estado fundamental, porém a precisão dos resultados depende do $v_{xc}(\vec{r})$ utilizado. Existem vários métodos usados pelo processo de iteração autoconsistente em que se utilizam diversos funcionais para a obtenção do potencial de troca-correlação.

2.6 Propriedades do transporte de carga de Semicondutores Orgânicos: Cristais Moleculares

A metodologia utilizada para a descrição do transporte de carga em moléculas advém de uma abordagem semiclássica assumindo que o movimento dos núcleos podem ser tratados classicamente. Por outro lado, os portadores de carga são descritos por uma abordagem da mecânica quântica. Dentre os parâmetros para o cálculo do transporte de carga, tem-se maior interesse pelo cálculo do acoplamento eletrônico por meio de diferentes aproximações. Primeiramente consideramos um Hamiltoniano de tight-binding que apresenta um modelo para a descrição das propriedades eletrônicas de sólidos moleculares [32]:

$$H_e = \sum_m \varepsilon_m a_m^\dagger a_m + \sum_{m \neq n} t_{m,n} a_m^\dagger a_n + H.C. \quad (2.37)$$

Os termos da equação 2.37 são definidos como: a_m^\dagger e a_m operadores de criação e aniquilação para um elétron no local m especificamente, representa a energia de um elétron ou buraco localizado na molécula m , $t_{m,n}$ denota o acoplamento eletrônico (ou integral de transferência) entre as moléculas m e n . A energia ε_m corresponde ao potencial de ionização para os buracos e a afinidade eletrônica para os elétrons. A integral de transferência $t_{m,n}$ descreve a capacidade do portador de carga para se deslocar entre as moléculas m e n . Este termo é definido pelo elemento de matriz $t_{m,n} = \langle \psi_m | H_e | \psi_n \rangle = H_{DA} = \langle \psi_D | H | \psi_A \rangle$ representa a função de onda de um elétron ou buraco.

As energias do local assim como as integrais de transferência, os modos vibratórios de cristal (fônons) e acoplamento elétron-fônon representam um passo necessário para modelar as propriedades de transporte de carga [32]. Assim, as integrais de hopping são descritas na próxima seção.

2.7 Acoplamento Eletrônico

Em semicondutores orgânicos o transporte de carga desempenha um papel crucial no que diz respeito à mobilidade de carga em sistemas cristalinos. Já nos sistemas ordenados como as redes cristalinas, no caso de sistemas inorgânicos, o transporte carga ocorre por meio do modelo de bandas de energia. Para sistemas orgânicos ordenados o transporte de carga ocorre por meio da integral de *hopping* de uma molécula carregada

para uma molécula neutra [33].

O modelo mais usado para a descrição da taxa de transferência eletrônica em materiais orgânicos advém da *Teoria de Marcus*. Essa teoria engloba alguns parâmetros relevantes para a mobilidade de carga, como a integral de transferência H_{DA} e a energia de reorganização λ . Na teoria de Marcus a taxa de transferência de carga K_{ET} é dada pela equação abaixo [33]:

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T}} H_{DA}^2 \exp\left(-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4k_B T}\right) \quad (2.38)$$

Em que T representa a temperatura, λ a energia de reorganização, que definimos a seguir. H_{DA} a integral de transferência, também chamado de acoplamento eletrônico, entre moléculas adjacentes, ΔG a energia livre de Gibbs, h a constante de Planck e k_B a constante de Boltzmann. A energia de reorganização pode ser descrita como:

$$\lambda_{(+,-)} = \lambda(\vec{R}_{neut,opt}) - \lambda(\vec{R}_{n,carr(+,-)}) + \lambda(\vec{R}_{carr(+,-),opt}) - \lambda(\vec{R}_{carr(+,-),neut}) \quad (2.39)$$

Onde $\lambda(\vec{R}_{neut,opt})$ representa a energia da geometria neutra otimizada, $\lambda(\vec{R}_{n,carr(+,-)})$ a energia do sistema neutro otimizada com carga negativa ou positiva, $\lambda(\vec{R}_{carr(+,-),opt})$ a geometria do sistema carregado otimizado e $\lambda(\vec{R}_{carr(+,-),neut})$ a geometria carregada otimizada com carga total zero.

No que diz respeito à energia de reorganização, equação 2.39, podemos afirmar que é a energia necessária para reorganizar o sistema antes que ocorrera a transferência de carga de uma molécula para outra. Já para o acoplamento eletrônico H_{DA} mostra o quanto duas moléculas estão ligadas diretamente uma a outra. Para o cálculo do acoplamento será utilizado o método da divisão de energia em dímeros em estados diabáticos como é o caso do acoplamento direto [33].

O cálculo do transporte de carga em um sistema composto por diversos átomos torna-se um processo árduo. Com isso, podemos facilitar esse processo reduzindo o sistema em dois estados para melhor descrever a taxa de transferência de elétrons. Sendo o estado

inicial (D^-A) e o estado final (DA^-),



No estado inicial (D^-A) tem-se o elétron no doador, e no estado final (DA^-) tem-se o elétron no aceitador, antes de ocorrer à transferência de elétrons no sistema. O diagrama (figura 2.2) representa os parâmetros de transferência de carga no acoplamento eletrônico [33].

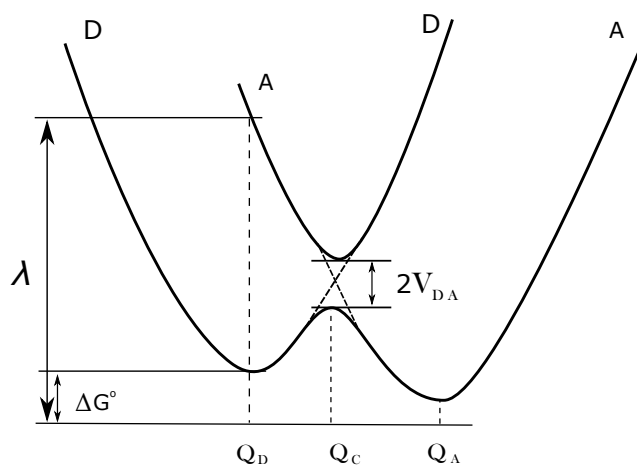


Figura 2.2: Diagrama da Superfície de Energia Potencial (SEP) que representa o estado inicial e final da transferência de elétrons para estado Adiabático. Onde, Q_D e Q_A são as coordenadas nucleares na posição de equilíbrio, Q_C representa a menor energia na superfície de cruzamento entre o estado inicial e final e V_{DA} é a diferença entre as superfícies.

No modelo de Marcus o transporte de carga se dá em função das coordenadas nucleares. O diagrama da figura 2.2 mostra o eixo vertical representando a energia livre e o eixo horizontal representando o movimento de todos os núcleos atômicos [33]. A parábola da esquerda descreve a Superfície de Energia Potencial-SEP no estado inicial e à direita a parábola representa a superfície de energia potencial para o seu estado final. A dependência atípica da taxa de transferência de elétrons das mudanças de energia livre, os termos λ e ΔG^0 , leva a região de Marcus onde ambas as superfícies de energia potencial são parábolas. Para o estado inicial D^-A a SEP possui um estado eletrônico localizado ψ_D com uma energia mínima de equilíbrio em Q_D . Da mesma forma para o estado final

DA^- a sua energia mínima global é dada por Q_A no estado ψ_A na SEP. Evidentemente, $Q_D \neq Q_A$ a transferência de elétrons surgirá com uma nova configuração de equilíbrio. A energia de interação entre as curvas de equilíbrio se dá por meio do acoplamento eletrônico dado pela representação [33],

$$H_{DA} = \langle \psi_D | H | \psi_A \rangle \quad (2.41)$$

H é o hamiltoniano eletrônico do sistema dado pela aproximação de Born-Oppenheimer. Dessa maneira o transporte de carga é feito por meio de uma transição de superfície diabática D para uma superfície adiabática A . O novo nível de vibração deve ser imediatamente compatível às posições nucleares e momentos do nível de vibração da molécula. Assim, para sistemas onde os orbitais são semelhantes, que é o caso dos azaacenos, pode-se dizer que H_{DA} pode ser calculado aproximadamente por:

$$H_{DA} = \langle \psi_{HOMO(+)\text{ou}LUMO(-)}^A | \hat{H}_{AD} | \psi_{HOMO(+)\text{ou}LUMO(-)}^D \rangle - S_{AD} \frac{H_{AA} + H_{DD}}{2} \quad (2.42)$$

As superfícies de energia potencial se cruzam quando a diferença entre as superfícies H_{AB} é igual à zero possuindo a mesma energia e configuração nuclear Q_C . Por outro lado, se H_{DA} é diferente de zero, os estados diabáticos ψ_D e ψ_A não diagonalizam o Hamiltoniano eletrônico H . À medida que o cruzamento das SEP é removido por meio da diagonalização da hamiltoniana H , as duas novas SEP são criadas gerando um "cruzamento evitado". Assim, a degenerescência é eliminada e o cruzamento evitado faz-se maior à proporção que H_{DA} aumenta [33].

A equação para as duas curvas adiabáticas é descrita pela diferença entre a matriz hamiltoniana H e S a matriz overlap do sistema:

$$H - ES = \begin{vmatrix} H_{ii} - S_{ii}E & H_{if} - S_{if}E \\ H_{if} - S_{if}E & H_{ff} - S_{ff}E \end{vmatrix} \quad (2.43)$$

Onde, as matrizes H e S são definidas por:

$$H = \begin{pmatrix} H_{ii} & H_{if} \\ H_{if} & H_{ff} \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

$$S = \begin{pmatrix} S_{ii} & S_{if} \\ S_{if} & S_{ff} \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

A solução da equação 2.43 para as duas superfícies adiabáticas de energia no "cruzamento evitado" é dada por:

$$\Delta = \frac{\sqrt{(H_{ii} - H_{ff})^2 - 4(H_{ii} + H_{ff})H_{if}S_{if} + 4H_{ii}H_{ff}S_{if}^2 + 4H_{if}^2}}{1 - S_{if}^2} \quad (2.46)$$

Quando $H_{ii} = H_{ff}$ ocorre à interseção entre as duas parábolas em Q_c (figura 2.2), portanto:

$$\Delta_{Q_c} = 2 \frac{(H_{if} - H_{ii}S_{if})}{1 - S_{if}^2} \quad (2.47)$$

ou

$$\Delta_{Q_c} = 2 \frac{\left(H_{if} - S_{if} \left(\frac{H_{ii} + H_{ff}}{2} \right) \right)}{1 - S_{if}^2} \quad (2.48)$$

Considerando $H_{ii} = e_i$ (energia do sítio) e $H_{ij} = 0$, substituindo na equação 2.10, tem-se:

$$\Delta_{Q_c} = 2 \frac{\left(t_{if} - S_{if} \left(\frac{e_i + e_f}{2} \right) \right)}{1 - S_{if}^2} \quad (2.49)$$

Quando S_{if} for zero, a equação 2.11 é reescrita:

$$\Delta_{Q_c} = 2V_{if}, \quad (2.50)$$

utilizando uma outra notação diferente temos $\Delta E = 2V$.

2.8 Distribuição de Energia em Dímeros (Energy Split in Dimers)

As diferentes abordagens para avaliar o acoplamento eletrônico em sistemas periódicos foram amplamente estudadas na literatura. Como consequência, obteve-se um método eficaz para o estudo do transporte de carga em sistemas moleculares periódicos. Este método consiste na extração de um dímero do sistema molecular e posteriormente na análise da sua estrutura eletrônica. O acoplamento eletrônico resulta da mistura dos orbitais de fronteira das duas moléculas próximas do doador (ou aceitador) com os orbitais da molécula aceitadora (doadora) de ligação. Segundo o método de *Tight Binding* ou método de Hückel para buracos ou elétrons, o acoplamento eletrônico pode ser estimado como o método de divisão de energia ΔE resultante do acoplamento eletrônico entre as moléculas do sistema. Concluindo então que o acoplamento do sistema considera apenas os dímeros da molécula [33,34].

Um método simplificado e compreensível para o cálculo do acoplamento eletrônico é associar uma abordagem de orbitais moleculares aplicando um procedimento de ortogonalização do conjunto de bases através do teorema de Koopmans. Dessa forma, calcula-se o acoplamento eletrônico para buracos e elétrons considerando um orbital molecular otimizado sobre cada sítio. Esta abordagem é feita apenas para dímeros simétricos e quando seus orbitais moleculares HOMO e HOMO-1, por exemplo, são da mesma natureza. Desta maneira, o cálculo do acoplamento eletrônico é feito com a divisão de energia dos dois orbitais moleculares HOMO, HOMO-1, LUMO e LUMO+1 [32,33].

Para o cálculo do acoplamento eletrônico em transporte de buracos, assume a forma:

$$H = \frac{E_H - E_{H-1}}{2} \quad (2.51)$$

Na equação anterior, E_H e E_{H-1} são as energias dos dois orbitais HOMO e HOMO-1, de um dímero. Para o cálculo do transporte de elétrons temos a equação (2.43):

$$H = \frac{E_{L+1} - E_L}{2} \quad (2.52)$$

em que E_{L+1} e E_L são as energias dos orbitais LUMO e LUMO+1.

O acoplamento eletrônico calculado a partir da divisão de energia representado pelas equações 2.52 e 2.53 para buracos e elétrons é resultante da combinação de orbitais de fronteira das duas moléculas mais próximas do doador (ou aceitador) com os orbitais da molécula de ligação doadora (ou aceitadora) [32].

O método de divisão de energia para o cálculo do acoplamento eletrônico é amplamente utilizado e não leva em conta a variação de energia de sítio dos dímeros na molécula. Ou seja, quando a energia do sítio é diferente, o acoplamento eletrônico resultante nesse sistema é inadequado para o cálculo do acoplamento eletrônico.

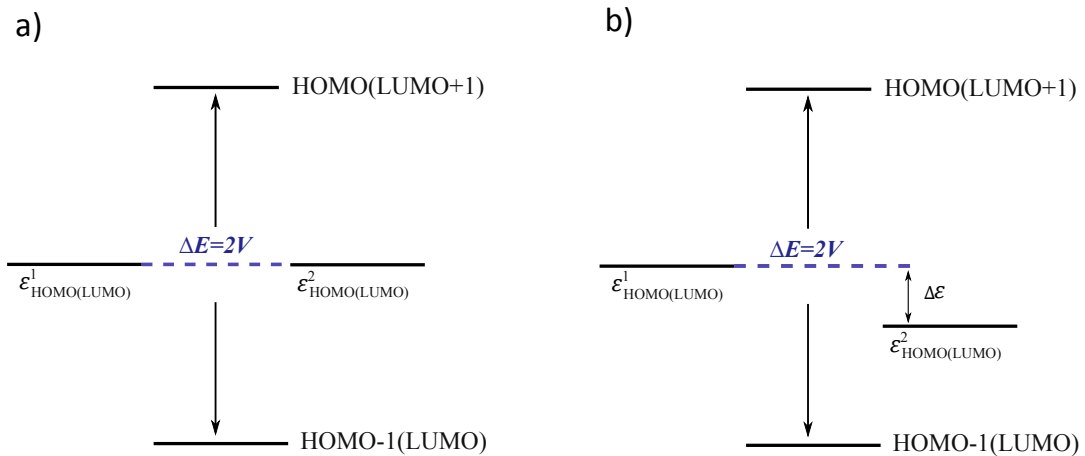


Figura 2.3: Gráfico dos níveis de energia: (a)Energias equivalentes e (b)Energias de sítio não equivalentes.

3 Resultados

Neste capítulo, será descrita a dinâmica da mobilidade de carga em cristais moleculares orgânicos. Para este estudo utilizamos um sistema composto por moléculas do tipo Azaacenos, especificamente a molécula do tipo Tetraazapentaceno. O objetivo deste trabalho é apresentar uma metodologia alternativa e melhorada do cálculo da mobilidade dos portadores de carga sob efeito de temperatura. Nesse estudo foi utilizada uma estatística do tipo Boltzmann para avaliar a média do quadrado da energia de hopping. Em seguida substituiu-se o valor encontrado da média estatística de Boltzmann na equação da taxa de transferência de carga calculada neste estudo por meio da Teoria de Marcus. O sistema foi resolvido: a sua parte molecular por meio da Teoria do Funcional da densidade, o cristal via Tight-binding e o transporte de carga foi resolvido via Monte Carlo Cinético.

3.1 Dinâmica da Mobilidade de Carga

A maioria dos modelos de previsão de mobilidades de carga em cristais orgânicos à temperatura ambiente baseia-se em saltos de carga fundamentada na teoria semi-clássica de Marcus [35]. Neste cenário, a carga é localizada em uma molécula e, devido a um processo de transferência de carga, "salta" de uma molécula para outra. Esse processo pode ocorrer quando a transferência de elétrons ocorre após a reorganização da carga ambiental - geralmente associada a movimentos de polarização de baixa frequência. Do ponto de vista prático, quando o acoplamento de elétrons intermoleculares (H_{ab}) é muito menor que a energia de reorganização molecular (λ), pode-se esperar que os elétrons interajam fortemente com vibrações intramoleculares que eventualmente levam à localização de carga onde a suposição de saltos é válida [38,39]. Entretanto, quando o portador de carga interage fortemente com as vibrações intramoleculares de alta frequência, pode-se esperar que ocorram efeitos de tunelamento nuclear e que tratamentos quânticos para o movimento

nuclear possam ser necessários. Exemplos de uma classe de sistemas particularmente desafiadora são cristais orgânicos baseados em derivados hetero-pentacenos. Muitos grupos de pesquisa relataram recentemente esses derivados de pentaceno (com propriedades de transporte de elétrons e buracos) com alta mobilidade de carga ($\mu > 1\text{cm}^2/Vs$), solubilidade e estabilidade [40]. Usando espectroscopia de modulação de carga no dispositivo de transistor de efeito de campo (FET) baseado em 6,13-*Bis* (triiisopropilsilil etinil) pentaceno (TIPS-P), Siringhaus [41] relatou uma característica espectral de absorção de um transportador de carga localizado em uma única molécula, embora com uma dependência de temperatura. Quando comparado com pentaceno, é bem conhecido que o TIPS-P apresenta um acoplamento eletrônico intermolecular tipicamente menor ($H \approx 20\text{meV}$) e uma energia de reorganização intramolecular maior ($220 \approx \text{meV}$) [42]. Nesse sentido, espera-se que um mecanismo de salto seja dominante usando um tratamento totalmente quântico, a tendência de mobilidade de carga de um dado sistema pode ser descrita teoricamente por esse modelo [42]. No entanto, um olhar mais atento às taxas de hopping permite observar que os resultados obtidos tanto com a teoria de Marcus quanto com os tratamentos quânticos são uma ordem de grandeza abaixo do esperado. Este é um bom exemplo em que todos os requisitos típicos do modelo de hopping estão presentes e, no entanto, o mecanismo de transporte de carga intrínseca ainda não está claro.

Em um estudo recente [43], os dados sobre mobilidades de buracos e elétrons foram investigados em 60 cristais semicondutores orgânicos à temperatura ambiente. As mobilidades de carga foram teoricamente previstas pelo modelo de bandas ou pelo modelo de tipo de hopping. Os resultados comparativos mostram que, à temperatura ambiente, de maneira geral nenhum dos modelos é capaz de prever quantitativamente as mobilidades de carga. Foi proposto que, enquanto os modelos de banda são capazes de explicar semicondutores orgânicos de alta mobilidade, os modelos de hopping são melhores para descrever qualitativamente o transporte de carga da maioria dos semicondutores orgânicos. Em geral, podemos considerar três modelos de transporte de carga baseados na regra de ouro de Fermi: a abordagem de sobreposição espectral, a teoria de Marcus e a teoria de Levich-Jortner [44]. Enquanto a abordagem de sobreposição espectral nem sempre é confiável e depende fortemente da molécula [44], o Levich-Jortner superestima fortemente as mobilidades do portador de carga. Devido a estes fatos, a teoria de Marcus ainda é a abordagem mais utilizada, sendo suficientemente acurada para estudar tendências sem

o exigente cálculo de frequência moleculares necessários na abordagem de sobreposição espectral [38,41,42-44]. O principal problema aqui é que a teoria de Marcus subestima sistematicamente as mobilidades de carga.

Existem muitas revisões sobre os mecanismos de transporte de bandas e de hopping na literatura e não é nossa intenção discutir a validade desses modelos [38,45-48]. Em vez disso, nosso objetivo é mostrar que a previsão imprecisa de mobilidades de carga baseadas no modelo de Marcus pode estar em um aspecto fundamental das médias da estatística quântica, ao invés da própria aproximação. As taxas de transferência baseadas no modelo de Marcus dependem basicamente de dois parâmetros: da energia de reorganização λ e do Acoplamento eletrônico $H_{(ab)}$. A avaliação da energia de reorganização λ é direta e depende apenas dos cálculos do estado fundamental e do primeiro estado carregado. Por outro lado, a integral em hopping pode depender de várias condições, o que torna seu cálculo mais delicado. A abordagem mais utilizada é baseada na separação dos níveis de HOMO e LUMO que ocorrem quando se considera o dímero da molécula comparada às moléculas isoladas [49]. Aqui é importante notar que, embora esta aproximação não seja geralmente acurada, a disposição da molécula considerada neste trabalho permitirá seu uso [50]. Uma possível fonte da subestimação sistemática de mobilidades de carga no modelo de Marcus pode estar nos pesos associados à integral de hopping. Em um aspecto quântico mais fundamental, a avaliação de uma média de qualquer observável deve levar em consideração a distribuição estatística do observável. Embora esse procedimento tenha sido previamente conduzido para polímeros orgânicos [43], a maioria dos estudos sobre cristais orgânicos desconsidera tal aspecto. Escolhemos um cristal derivado de hetero-pentaceno típico no qual a configuração de empilhamento de π é favorecida [51].

A maioria dos estudos em que se assume o cenário de hopping avalia os valores de mobilidade de carga usando a equação de Einstein-Smoluchowski para movimento difusivo [52]. Essa relação é uma maneira simples de descrever qualitativamente impacto das flutuações da geometria nos valores de mobilidade. No entanto, não se pode esperar um acordo quantitativo com os dados experimentais de mobilidade [53,54]. Uma análise mais quantitativa dos aspectos de mobilidade pode ser obtida pelo uso de uma abordagem cinética de Monte Carlo (KMC). Aqui, é importante notar que a combinação do KMC e da taxa de Marcus é um protocolo estabelecido e seu uso, por si só, não resolve a tendência de subestimação das mobilidades de carga [55]. Assim, qualquer aprimoramento observado

na mobilidade deve ser devido à estatística que pesa aqui empregada.

3.2 Orbitais Moleculares HOMO e LUMO na Molécula de Tetraazapentaceno

Para este estudo calculamos os orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO da molécula de Tetraazapentaceno. A diferença das energias de HOMO e LUMO são definidas como salto de banda, ou como a medida da excitabilidade da molécula. O HOMO é considerado aos semicondutores orgânicos o que a banda de valência é aos semicondutores inorgânicos. Como consequência da sua natureza será analisado os seus orbitais de fronteira. Análogo tem-se entre o LUMO e banda de condução. Estes cálculos são necessários para o estudo da condução de carga, a seguir é apresentado os gráficos de densidade de energia HOMO/LUMO.

A figura 3.1 ilustra, graficamente, o caso da molécula de Tetraazapentaceno. Utilizou-se a Teoria do Funcional da Densidade com nível de cálculo: Funcional *B3LYP* e base 6 – 31*G*. Como se pode observar para o caso de duas moléculas isoladas, os orbitais de fronteira HOMO, orbital mais alto ocupado, e LUMO, orbital mais baixo desocupado, encontram-se na mesma energia. Em cada caso, o resultado é um orbital antiligante com quatro lóbulos (LUMO) e um orbital ligante com dois lóbulos (HOMO). Esses orbitais não são simétricos em relação ao eixo de ligação; em vez disso, existem duas regiões, em lados opostos ao eixo da ligação, nas quais a densidade da nuvem de carga é alta. Isto é característico de um orbital do tipo π . Quando estas moléculas posicionam-se próximas umas das outras (no caso do dímero), os níveis de energia se combinam para formar os níveis HOMO, HOMO-1, LUMO e LUMO+1 do dímero. O acoplamento eletrônico para elétrons e buracos, dentro da aproximação estabelecida pelo teorema de Koopmans, pode ser obtida a partir do desdobramento destes níveis, como ilustrado na Figura 3.2. Também, as densidades do método de divisão de energia mostram que as interações encontradas no tetraazapentaceno podem ser descritas pela aproximação *tight-binding* [56].

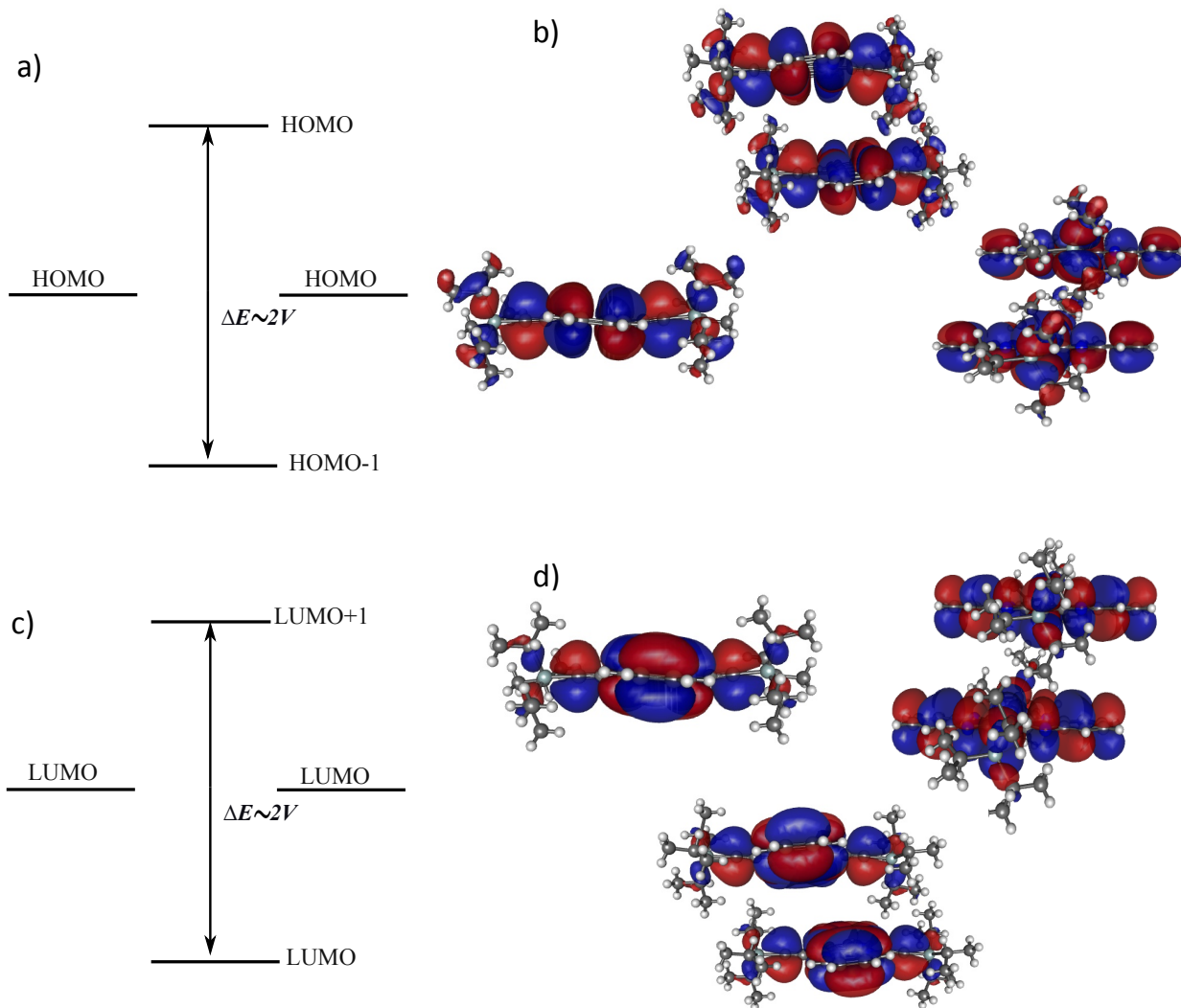


Figura 3.1: (a) HOMO de duas moléculas de tetraazapentaceno separadas a uma grande distância (esquerda e direita) e de um dímero (centro) onde as duas moléculas se encontram uma sobre a outra. O desdobramento em energia dos níveis ΔE é aproximadamente igual ao dobro da integral de transferência para buracos $2V_{HOMO}$. (b) Densidade de energia para os orbitais correspondentes aos níveis da figura 3.1a. (c) LUMO para a mesma molécula. O desdobramento em energia dos níveis ΔE é, neste caso, aproximadamente igual ao dobro da integral de transferência para elétrons $2V_{LUMO}$. (d) Ilustração da função de onda para os orbitais correspondentes aos níveis da Figura 3.1c.

3.3 Transferência de carga e a Teoria de Marcus

A taxa de transferência de carga neste trabalho foi avaliada usando a teoria de Marcus já descrita anteriormente:

$$k = \frac{2\pi}{\hbar} \overline{H_{ab}^2} \frac{1}{(4\pi\lambda K_b T)^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{(\Delta E^0 + \lambda)^2}{4\lambda K_b T}} \quad (3.1)$$

Nesta equação, E_0 é a energia de sítio entre os estados sob os quais a carga é transferida. A energia de reorganização foi calculada de acordo com a equação 2.39. A integral de transferência, H_{ab} , por outro lado, foi avaliada pelo método de divisão de energia por dímeros. Deve-se notar que isto é conhecido como uma aproximação razoável para os cálculos realizados neste trabalho, uma vez que, no caso atual, o salto de empilhamento é dominante [57,58]. Ao avaliar essa quantidade, existe um dos aspectos mais interessantes da contribuição atual. A integral em hopping deve ser avaliada seguindo a base da mecânica quântica. Para fazer isso, é necessário levar em consideração tanto o valor esperado quanto o fato de que uma distribuição estatística deve ser considerada no cálculo dessa quantidade. Pode-se argumentar que, como o sistema consiste em um cristal ordenado, os aspectos termodinâmicos poderiam ser desconsiderados. No entanto, devemos ter em mente que estamos lidando com um conjunto em que os efeitos da distribuição estatística são de grande importância. Este ponto é muitas vezes desconsiderado por outros trabalhos da literatura que simplesmente calculam o valor da quantidade, sem levar em consideração a distribuição estatística, fato que pode levar a uma má descrição do método. A fim de abordar este ponto, seguimos a metodologia sugerida por [59], que considera uma estatística do tipo Boltzmann para avaliar a média do quadrado da energia de hopping, de acordo com a equação abaixo:

$$\overline{H_{ab}^2} = \frac{\int H_{ab}^2(\vec{R}) \exp\left(-\frac{E(\vec{R}) - E_{min}}{K_b T}\right) d\vec{R}}{\int \exp\left(-\frac{E(\vec{R}) - E_{min}}{K_b T}\right) d\vec{R}} \quad (3.2)$$

Nesta equação 3.2, $E_{\vec{R}}$ é a energia total e E_{min} a energia mínima do sistema relacionada a configuração dos vizinhos, sendo a última energia relativa a todo o cristal (representado pela figura 3.1). Para determinar essa energia, consideramos duas configurações diferentes de trímeros que compõem o cristal. A Figura 3.2 apresenta esses trímeros, obtidos

a partir da estrutura cristalina representada na figura 3.1 [60]. A fim de fornecer uma melhor visualização, os grupos metil ligados ao silício foram omitidos na figura. Na busca da energia mínima (E_{min}), realizamos translações entre os constituintes dos trímeros ao longo das duas direções apresentadas na figura. Apenas a molécula central de configuração 1 representada na figura 3.2(a) foi deslocada horizontalmente. Este deslocamento é limitado pelo impedimento estérico causado pelos grupos metila. De um modo análogo, verificamos verticalmente a distância mostrada na Figura 3.2(b) para a configuração 2, onde, similarmente, apenas a molécula central foi deslocada. Os cálculos para ambos trímeros foram realizados com uma geometria neutra otimizada previamente obtida da molécula isolada. Os cálculos de energia (single point) fizeram uso da versão de duas camadas do procedimento *ONION* implementado no pacote de software Gaussian 09 [61]. Na camada mais baixa utilizamos o método semi empírico *AM1* aplicado ao sistema inteiro visto que o nível de teoria *B3LYP/6-31G* tratou apenas a estrutura central das moléculas. O nível de teoria utilizado apresentou um custo computacional bom, sendo suficiente para os cálculos propostos neste trabalho. Além disso, não realizamos um deslocamento da molécula ao longo da direção que se encontra fora do plano cartesiano porque existe um impedimento estético que proíbe o deslocamento nesse eixo (o deslocamento no eixo é representado na figura 3.2):

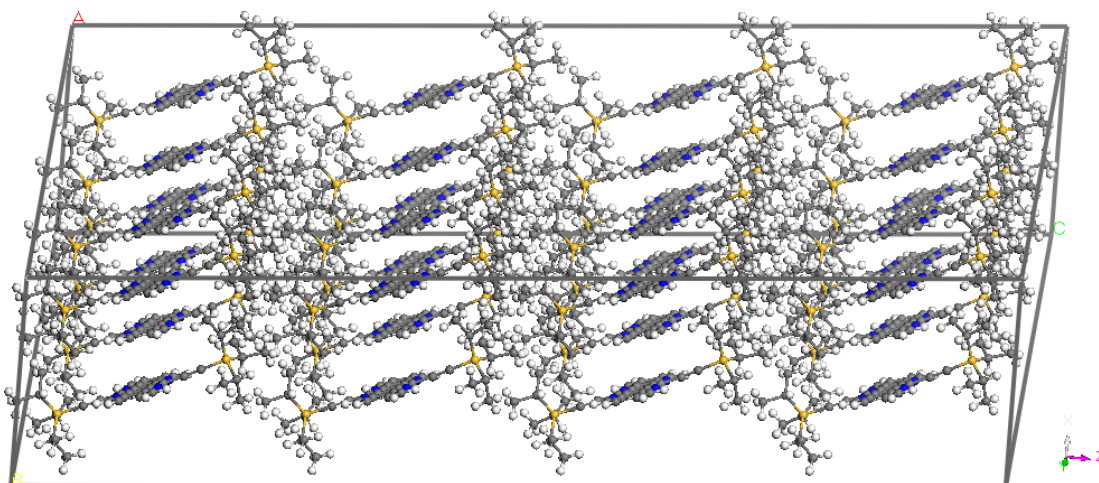


Figura 3.2: Cristal molecular formado a partir de moléculas de Tetraazapentaceno.

Como pretendemos obter valores precisos de mobilidades, os valores encontrados por meio da equação de Einstein-Smoluchowski não são suficientes para os objetivos

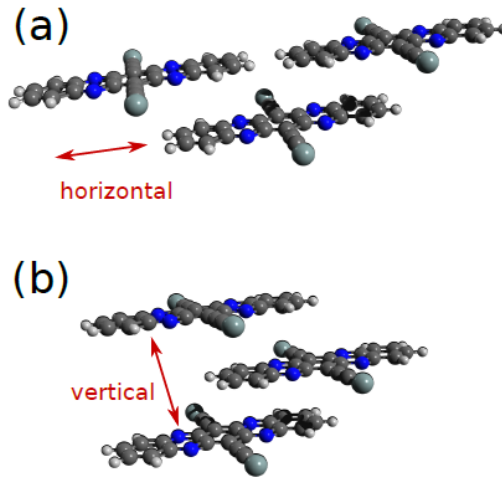


Figura 3.3: Conformações 3.3(a) e 3.3(b). Grupos metálicos ligados ao átomo de silício foram omitidos para fornecer uma melhor visualização. As setas duplas representam a direção analisada na busca do mínimo de energia.

propostos, mesmo sendo uma equação bastante utilizada. Neste caso, nós recorreremos a um modelo cinético de Monte Carlo muito mais realista para calcular as mobilidades em cristais moleculares [62]. As energias de reorganização e as integrais de transferência calculadas por meio dos métodos citados anteriormente foram empregadas como parâmetros de estudo juntamente com as taxas de transferência obtidas a partir da equação de Marcus (Equação 3.1). Em nosso modelo de Monte Carlo, a morfologia simulada reproduz a estrutura cristalina e as distâncias intermoleculares descritas experimentalmente [60]. Uma grade de 10000×100 foi usada, com a maior dimensão na mesma direção que o campo elétrico externo para evitar efeitos de borda. O tratamento bidimensional é justificado, já que integrais de transferência na terceira dimensão são de valor insignificante. Um campo elétrico constante de $6 \times 10^4 V/cm$ foi aplicado de acordo com as configurações experimentais [60]. Simulações foram executadas para 8 temperaturas variando de $50K$ a $400K$. Os resultados de um total de 100.000 realizações foram calculados para produzir os valores de mobilidade.

3.4 Resultados Obtidos

Para os cálculos de mobilidade de carga utilizando o Método de Monte Carlo Cinético nas conformações descritas anteriormente, foram encontrados valores quantitativos que serão descritos no decorrer deste capítulo. Este método foi realizado de forma que substituímos o processo de alteração de testes de configurações por uma matriz que contém a informação de todas as posições que os trímeros poderiam se encontrar dentro do cristal. A partir deste procedimento obtém-se uma lista de todas as posições e taxas possíveis dentro do cristal semiconductor. Dessa forma, escolhe-se uma posição aleatoriamente dentro da lista e realizam-se evoluções no sistema. A cada evento realizado uma atualização na lista é feita. Esse procedimento só é possível, pois sabemos a priori quais as probabilidades (taxas) de ocorrência de cada evento, como veremos adiante.

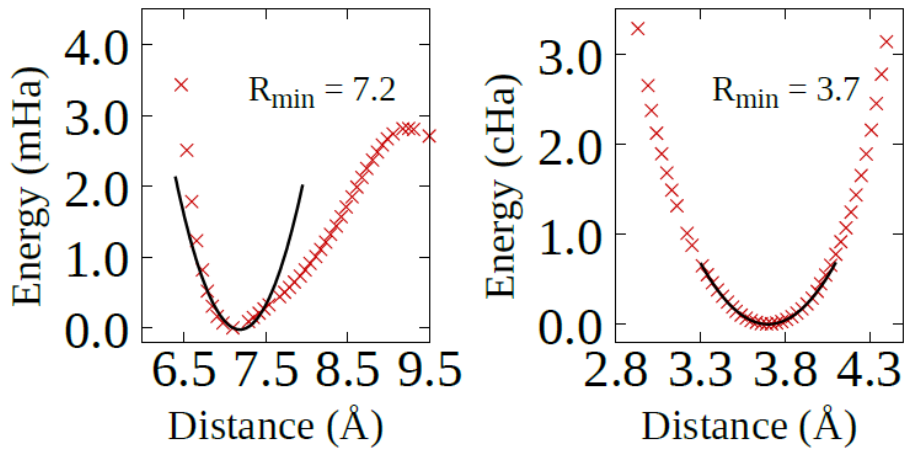


Figura 3.4: O gráfico da esquerda corresponde à energia potencial da conformação 1, isto é, a estrutura representada na Fig. 3.3(a); o painel direito de conformação 2, representado na Fig. 3.3(b), em vermelho tem-se as curvas resultante do deslocamento da molécula central para cada trímero e em preto foi feito um ajuste quadrático dos pontos em vermelho.

A Figura 3.4(a) e 3.4(b) apresenta resultados dos cálculos de single point para várias posições das moléculas centrais nas configurações 1 e 2 (Figura 3.2(a) e 3.3(b)), respectivamente. Pode-se observar que a curva correspondente à configuração 1 apresenta um comportamento assimétrico, o que pode ser visto como um reflexo da própria assimetria do sistema. É necessário ter em mente que um deslocamento da molécula de baixo para a esquerda é inerentemente diferente da operação correspondente ao deslocamento

da molécula à direita, já que diferentes partes da molécula se sobrepõem em cada caso. Quanto às torções bruscas observadas em $7,5 \text{ \AA}$ e $9,3 \text{ \AA}$, estas são características numéricas atribuídas à mudança entre as camadas da metodologia ONIOM. No entanto, essas perturbações são um pouco importantes, uma vez que estão posicionados longe da região de interesse, ou seja, fora do potencial mínimo. Na Figura 3.3(b), pode-se ver que o potencial correspondente à configuração 2 é mais simétrico. Isso se deve à interação π -stacking que caracteriza o trímico correspondente. Essa interação resulta em mudanças na energia potencial aproximadamente uma ordem de magnitude maior do que aquelas da configuração 1. Outro aspecto relacionado às posições de deslocamento da molécula central é que move-la para cima e para baixo é praticamente indiferente em termos de interações. Essa propriedade é, naturalmente, refletida na simetria do potencial. Tal simetria também tem o efeito de mitigar a supracitada eficiência do ONIOM que se manifestou para a outra configuração. Depois de obter as curvas, executamos um ajuste quadrático na vizinhança do poço potencial de cada configuração. Consideramos o mínimo das curvas potenciais como o mínimo das adaptações realizadas. Por meio dessa abordagem, avaliaremos a posição mínima em $R_{min} = 7,2 \text{ \AA}$ na variação horizontal da configuração 1 e $R_{min} = 3,7 \text{ \AA}$ na variação vertical da configuração 2. Usando a posição de equilíbrio obtida, iremos avaliar $E(R_{min}^{\vec{r}})$.

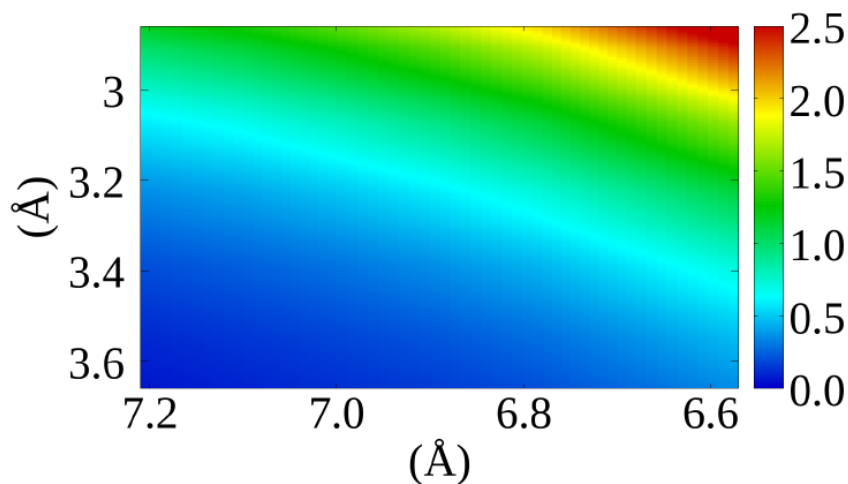


Figura 3.5: Mapa de energia para deslocamentos horizontais e verticais.

A Figura 3.5 mostra a quantidade em eV pela qual a energia de diferentes configurações difere da configuração de equilíbrio. Observe que a variável de integração

na equação 2 cobre um intervalo considerável nas direções horizontal e vertical. Neste caso, variou-se a distância horizontal de 7,2 Å para 6,6 Å e a distância vertical de 3,6 Å para 2,9 Å. No gráfico, as cores quentes (em direção ao vermelho) correspondem a altas energias, enquanto as frias (em direção ao azul) são regiões de baixa energia. Observe que, como 0,5 eV corresponde a mais de 5000 K, para fins práticos, é necessário considerar apenas os limites de integração da equação 2.36 nas regiões mais frias. As outras regiões do mapa fornecem contribuições insignificantes devido ao fator Boltzmann. No entanto, como o custo computacional é praticamente o mesmo, no cálculo de $\overline{H_{ab}^2}$, decidimos incluir todo espaço apresentado.

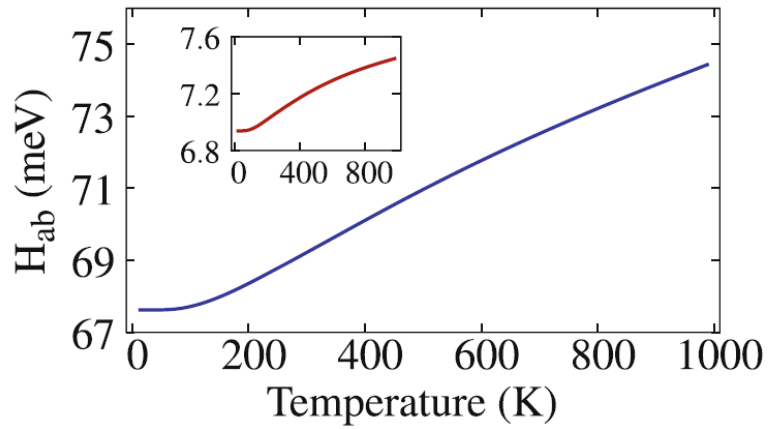


Figura 3.6: Taxa de transferência do elétron (painel principal) e do buraco (inserção) como uma função da temperatura. As linhas sólidas correspondem ao procedimento ponderado de Boltzmann como empregado por [40], enquanto as linhas tracejadas correspondem ao tradicionalmente aplicado distribuição uniforme.

O painel principal na figura 3.6 apresenta os resultados para a transferência de elétrons enquanto o insert apresenta os resultados para transferência de buracos. Pode-se ver prontamente que ambas as curvas apresentam um aumento na taxa conforme o aumento da temperatura. Descobriu-se que sua dependência funcional é bem ajustada por uma equação semelhante à Arrhenius na forma de $A \exp(-T_c/T) + B$, sendo T_c uma temperatura característica. Através do procedimento de *fitting*, avaliamos esta temperatura como sendo: $T_c = 531 K$. O termo de hopping para elétrons é aproximadamente uma ordem de grandeza maior que dos buracos. Este comportamento é consistente com dados experimentais disponíveis para mobilidades de cada portador de carga nesse cristal.

Finalmente, deve-se observar que devemos considerar um cenário não ponderado para o cálculo do termo de hopping como geralmente é feito uma integral de transferência de cerca de 30 meV seria encontrada. Isso é aproximadamente metade do valor mínimo que obtivemos o que é uma prova inequívoca de que a maneira como a média é realizada é de importância crucial. Particularmente, esta comparação sugere que o cenário ponderado por Boltzmann é o caminho correto a ser seguido, já que um valor de 30 meV é conhecido por ser uma subestimação.

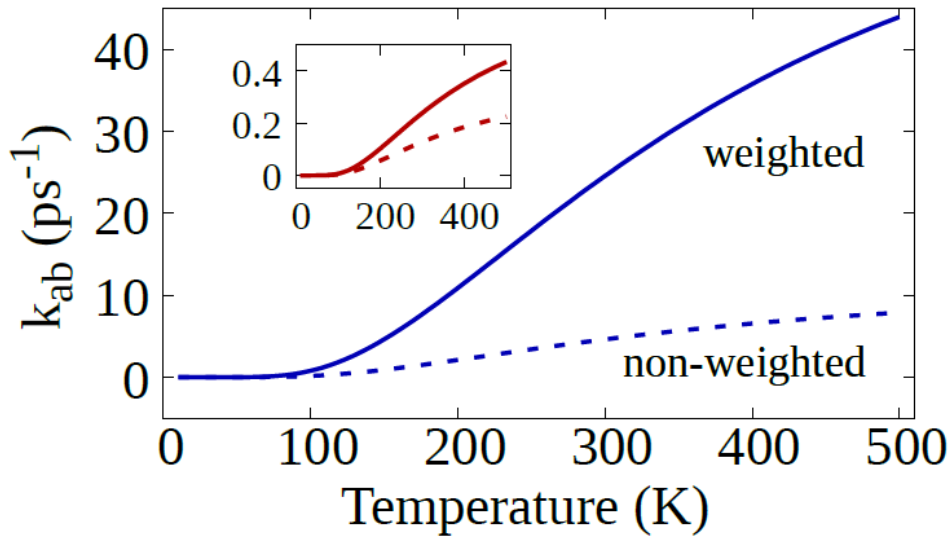


Figura 3.7: Integral de Hopping para elétrons (painel principal) e buracos (inset) em função da temperatura

A Figura 3.7 apresenta a versão ponderada e não ponderada da taxa de transferência da equação 1 em função da temperatura dos elétrons no painel principal e dos buracos. Aqui nós avaliamos a energia de reorganização 204 meV passa a ser de 309 meV. Este valor está de acordo com o cálculo da DFT apresentado na referência [63]. As linhas sólidas correspondem aos resultados obtidos com a metodologia adotada neste trabalho, enquanto as tracejadas correspondem à abordagem tradicional que desconsidera a distribuição de energia. Aqui consideramos as temperaturas até 500 K, pois esta é aproximadamente a temperatura crítica avaliada. As curvas não ponderadas subestimam a taxa para temperaturas superiores a 100 K, onde efeitos térmicos são apreciáveis tanto para elétrons quanto para buracos. Como ilustração, observe que à temperatura ambiente a taxa média ponderada é de cerca de $25ps^{-1}$, o que é cinco vezes maior que

a taxa não ponderada. Essa tendência sugere que nossa abordagem é razoável, já que as taxas de transferência calculadas no escopo da teoria de Marcus geralmente tendem a ser subestimadas. O fato de esta abordagem ter gerado taxas consideravelmente mais altas é uma indicação de uma possível melhora da descrição cinética do sistema. Como uma nota lateral, esta discrepância deve ser esperada a priori, porque a distribuição de Boltzmann é uma aproximação muito razoável de como o sistema deve se comportar com a temperatura, de fato, implementar uma distribuição uniforme - para dizer que é completamente independente da temperatura- é muito artificial para este procedimento produzir resultados realistas e, portanto, isso não acontece.

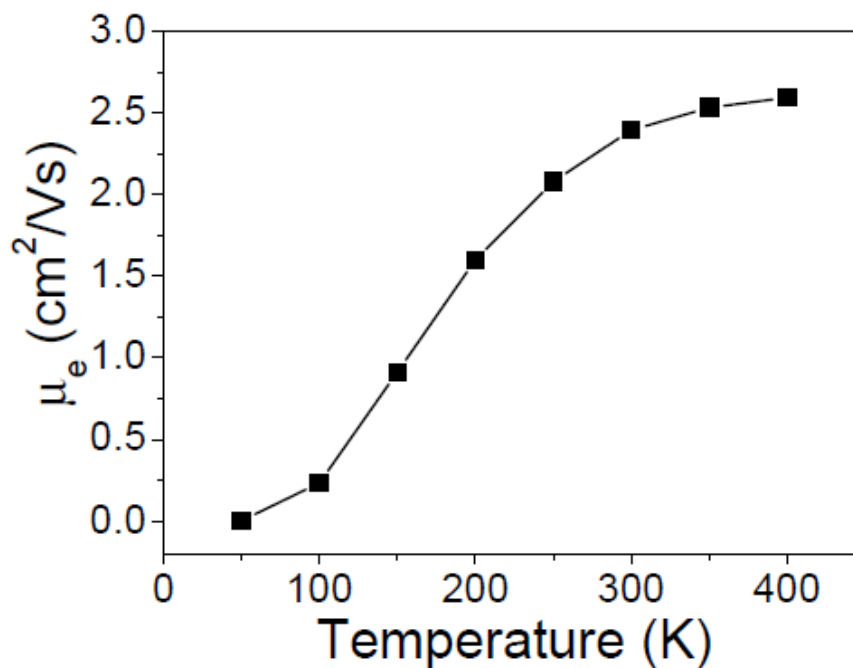


Figura 3.8: Mobilidades de buracos simulados para temperaturas variando de 50K a 300K.

Para entender como estes resultados afetam a mobilidade de elétrons neste cristal particular, foram utilizadas simulações de KMC. A Figura 3.4 mostra os resultados para simulações que variam de 50K a 400K. À temperaturas mais baixas, a mobilidade de elétrons é próxima de zero. Um aumento acentuado é observado de 100K a 300K, enquanto os valores de mobilidade atingem $2.4\text{cm}^2/\text{Vs}$. Deste ponto em diante, mudanças na mobilidade tornam-se menos apreciáveis. É importante ressaltar que os valores simulados estão bem dentro dos resultados experimentais, que variam de $1,0\text{cm}^2/\text{Vs}$ a $3,3\text{cm}^2/\text{Vs}$

à temperatura ambiente [60]. Estudos recentes de KMC que também aplicam métodos ab-initio para obter os parâmetros requeridos pela equação da taxa de transferência de Marcus encontraram valores de mobilidade muito mais baixos do que os determinados experimentalmente [64,65]. Essa deficiência está presente nesses estudos, apesar de considerações mais elaboradas sobre o defeito energético e a morfologia do sistema. Eles, no entanto, não consideram as mudanças nas integrais de transferência que resultam do procedimento de cálculo da média do quadrado da energia de hopping na qual foi calculada neste trabalho. Nossos resultados sugerem que levar em conta os efeitos de deslocamentos térmicos para as integrais de transferência pode melhorar significativamente a descrição teórica da transferência de carga em materiais orgânicos.

4 Conclusões

Uma propriedade significativa em semicondutores orgânicos é a mobilidade de portadores de carga. A mobilidade mede a facilidade com que um portador de carga pode se mover através de um material condutor em resposta a um campo elétrico ou perturbações no sistema. Como exemplo de materiais com mobilidade de carga têm os azaacenos que têm recebido muita atenção nos últimos anos para utilização de semicondutores em transistores de efeito de campo orgânico, e fotovoltaicos orgânicos devido ao seu comportamento favorável de absorção e empacotamento.

Para este trabalho nós mostramos que, em virtude de um procedimento adequado ponderado por Boltzmann empregado para avaliar integrais de transferência de elétrons e buracos, a teoria de Marcus pode ser empregada com sucesso para descrever taxas de transferência de carga em cristais orgânicos. Neste contexto, as simulações KMC foram capazes de prever a mobilidade de elétrons em boa concordância com dados experimentais. Isto sugere que a avaliação de integrais de transferência de carga é o elo fraco em modelos de transporte em hopping. Nossos resultados indicam que os resultados obtidos em estudos anteriores que empregaram a taxa de Marcus para transferência de carga poderiam ser melhorados, desde que as médias mostradas neste trabalho sejam utilizadas. A importância deste estudo é apresentar resultados que podem melhorar a capacidade de previsão da mobilidade de carga em semicondutores orgânicos. Nossas descobertas mostram que o argumento contra Marcus, e mais amplamente contra modelos de transporte de hopping, pode na verdade não ser derivado da própria metodologia, mas sim da maneira como é empregada. Isso deve ter profundas consequências na própria descrição do transporte em cristais moleculares. Isto sugere que nem um modelo de banda, nem o modelo de hopping são a única resposta para a descrição correta do transporte, mas sim que cada uma dessas descrições se complementa em muitos aspectos.

As perspectivas para os próximos trabalhos é melhorar a previsão das mobilidades em outras moléculas do tipo azaaceno e moléculas de outras classes de compostos orgânicos, mostrando assim que abordagem ponderada por Boltzman através da teoria de Marcus descreve com mesma precisão a mobilidade de carga para seus portadores.

5 Anexo:Artigo Publicado



Improving the theoretical description of charge transport in organic crystals

William F. da Cunha¹ · Sara S. de Brito¹ · Leonardo E. de Sousa¹ · Bernhard G. Enders¹ · Pedro H. de Oliveira Neto¹

Received: 19 December 2018 / Accepted: 29 January 2019
© Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019

Abstract

Charge hopping based on Marcus theory is often used to predict charge carrier mobilities in organic crystals, although it is known to systematically underestimate the values. Here we show that this deficiency may lie on a fundamental aspect of quantum statistical averages, rather than on the approximation itself. Under adequate Boltzmann weighing procedure used to evaluate electron and hole transfer integrals, a kinetic Monte Carlo model is employed to describe mobilities in an azacene derivative. The values are in good agreement with experimental data suggesting that the evaluation of transfer integrals may be the weak link in hopping transport models.

Keywords Charge carrier mobility · Transfer rate · Marcus theory · Monte Carlo method · Hopping transport

Introduction

Organic crystals are important materials for electronics research and photovoltaic applications [1, 2]. Understanding the mechanism behind charge transport is fundamental for material and device design [3]. From a macroscopic point of view, charge mobility is a key property due to its relationship with device performance, as well as because it bridges theoretical and experimental views [4–8].

There are several models concerning charge transport, they vary from models based on complete charge delocalization—associated with a band-like transport—to localized charge-carrier models, dominated by a hopping-like mechanism [5]. As a rule of thumb, in highly ordered crystals at low temperatures, the intermolecular electronic coupling between adjacent molecules increases and the reorganization energy is originated from charge transfer processes between molecules. Under these conditions, one can expect that a band-like mechanism is dominating [3]. On the other hand, many semiconductor crystals are formed

by conjugated organic oligomers in a stacking configuration. In this case, molecular orientation may be limited by van der Waals interaction, leading to charge localization. In such conditions, the hopping mechanism is preferred [9]. When none of the above-mentioned conditions is dominant, the charge transport mechanism is not yet fully understood.

Most of the prediction models of charge mobility in organic crystals at room temperature rely on charge hopping based on Marcus semi-classical theory [10]. In this picture, the charge is localized in one molecule and, due to a charge transfer process, it “hops” from one molecule to another. This process may occur when electron transfer takes place after the environmental charge reorganization, which is often associated with low-frequency polarization motion. From a practical point of view, when the intermolecular electron coupling H_{ab} is much smaller than the molecular reorganization energy λ , one can expect the electrons to interact strongly with intramolecular vibrations, which eventually leads to charge localization where the hopping assumption is valid [9, 11]. However, when the charge carrier strongly interacts with the high-frequency intramolecular vibrations, one can expect nuclear tunneling effects to take place and quantum treatment for the nuclear motion may be necessary.

Examples of a particularly challenging class of systems are organic crystals based on hetero-pentacenes derivatives. Such materials are very promising from a technological point of view and many research groups have recently reported pentacene derivatives (with both electron and hole

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

✉ William F. da Cunha
william@unb.br

¹ Institute of Physics, University of Brasilia,
70.919-970 Brasilia, Brazil

transport properties) to show high charge mobility ($\mu > 1\text{cm}^2/\text{Vs}$), solubility, and stability [12]. Using charge modulation spectroscopy on a field effect transistor (FET) device based on 6,13-Bis(triisopropylsilyl ethynyl)-pentacene (TIPS-P), Sirringhaus [13] reported a characteristic absorption spectrum of a localized charge carrier in a single molecule, although with a band-like temperature dependency. When compared with pentacenes, it is well known that TIPS-P presents typically smaller intermolecular electronic coupling ($H_{\text{ab}} \approx 20\text{meV}$) and a larger intramolecular reorganization energy ($\lambda \approx 220\text{meV}$) [3]. In this sense, a hopping-like mechanism is expected to be dominant. Using a fully quantum treatment, the charge mobility trend of a given system may be theoretically described [14]. However, a closer look at the charge rates shows that the results obtained with both Marcus theory and quantum treatments are one order of magnitude lower than expected. This is a good example in which all the typical requirements of the hopping mechanism are present and yet the intrinsic charge transport mechanism is still not clear.

In a recent study [12], the data on hole and electron mobilities of sixty small oligomer organic semiconductor crystals at room-temperature were investigated. Charge mobility was theoretically predicted either by band or hopping type models. The comparative results have shown that, at room temperature, neither model was capable of quantitatively predicting mobility values in a broad range. It was proposed that whereas band models are beneficial in designing high-mobility organic semiconductors, hopping models are better to qualitatively describe the charge transport of most organic semiconductors. In general, to assume the hopping picture is to consider three models based on Fermi's golden rule: the spectral overlap approach, the Marcus theory, and the Levich–Jortner theory. While the spectral overlap approach is not always reliable and strongly depends on the molecule [15], the Levich–Jortner strongly overestimates the charge carrier mobility. Due to these facts, the Marcus theory still is the most used approach, being sufficiently accurate to study trends without the demanding calculation of the molecular vibrational spectral overlap [9, 12–15]. The main issue with this theory is that it is known to systematically underestimate charge mobility values.

There are many reviews on both band and hopping transport mechanisms in the literature and it is not our intent to discuss the validity of those models [9, 11, 16–19]. Instead, our aim is to show that the systematic underestimation of charge mobility predicted via Marcus theory may lie on a fundamental aspect of quantum statistical observable's averages, rather than on the approximation itself. The Marcus charge hopping rates depend on two parameters: λ and H_{ab} . The evaluation of λ is straightforward and relies on static calculations of ground and first excited states only. On the other hand, the hopping integral H_{ab} may depend on several

conditions, which makes its calculation more delicate. The most used approach is based on the splitting of HOMO (LUMO) values that takes place when one considers the molecule dimer related to the isolated molecules [20]. It is important to note that, although this approximation is not generally valid, the molecule disposition considered here allows for its usage, according to Ref. [21].

A possible source of the systematic underestimation of charge mobility may lie on the weights associated to the hopping integral. In a more fundamental aspect, the evaluation of an ensemble average of any observable must take the distribution into account. Although this procedure had previously been conducted for organic polymers [12], most of the studies concerning organic crystals disregard such an aspect. To prove our point, we use the Marcus theory protocols to obtain charge rates in the most traditional fashion, only changing the hopping integral average. We choose a typical N-hetero-pentacene derivative crystal [22] (see Fig. 1 in which the π -stacking configuration is favored). Note that rather than trying to improve the hopping model for charge transfer on organic crystals, the goal of the present work is to contribute to the understanding of the transport mechanism as a whole.

Most studies, in which the hopping picture is assumed, evaluate charge mobility values using the Einstein–Smoluchowski equation for diffusive motion [23]. This relation is a simple way to qualitatively describe the impact of geometry fluctuations on the mobility. However, one cannot expect a quantitative agreement with the experimental mobility data [24, 25]. A more quantitative analysis of mobility aspect can be conducted by the use of a kinetic Monte Carlo (KMC) approach. Here, it is important to note that the combination of the KMC and Marcus's rate is an established protocol and its use, by itself, does not solve the problem of charge mobility underestimation. Thus, any improvement observed in the mobility ought to be due to the statistic weighing here employed.

Methods

The goal of the present work is to evaluate the charge mobility in organic molecular crystals by means of a phenomenological approach. To this end, we used a kinetic Monte Carlo model, which requires the knowledge of the charge hopping rate between neighboring sites as well as the distance between molecules. The charge hopping rate was evaluated using Marcus theory [26] and is given by

$$k_{\text{ab}} = \frac{2\pi}{\hbar} H_{\text{ab}}^2 \frac{1}{(4\pi\lambda k_{\text{B}}T)^{1/2}} e^{-\frac{(\Delta E^0 + \lambda)^2}{4\lambda k_{\text{B}}T}}, \quad (1)$$

where k_{B} is the Boltzmann constant, T the temperature and ΔE^0 the energy difference between the states under

which the charge is transferred. The reorganization energy λ is readily calculated according to the so-called “four-point approach”, as described in Refs. [27, 28]. The transfer integral, H_{ab} , on the other hand, was evaluated by dimer splitting. It should be noted that this is known to be a reasonable approximation for our purposes since, in the current case, the π -stacking hopping is dominant [20, 21]. In addition, it was demonstrated that this method correctly calculates transfer integrals given the relative orientation between the molecules composing the dimer [29].

The hopping integral is a quantum quantity and, as such, must be evaluated following a quantum mechanical approach. In order to do so, one needs to take into consideration both its expectation value and the fact that a statistical distribution should be considered in computing this quantity. It could be argued that, because the system consists of an ordered crystal, thermodynamics aspects could be neglected. However, we should bear in mind that we are actually dealing with an ensemble, so that the effects of the statistical distribution are of major importance. This point is often disregarded by other works that simply compute the expectation value of the hopping integral, a fact that might lead to a poor description of the system. In order to address this point, we follow the methodology suggested by Ref. [30], which considers a Boltzmann-type statistic weighing for evaluating the ensemble average of the square of hopping energy, according to:

$$\overline{H_{ab}^2} = \frac{\int H_{ab}^2(\vec{R}) \exp\left(-\frac{E(\vec{R}) - E_{\min}}{k_B T}\right) d\vec{R}}{\int \exp\left(-\frac{E(\vec{R}) - E_{\min}}{k_B T}\right) d\vec{R}}. \quad (2)$$

Here, $H_{ab}^2(\vec{R})$ is the square of the hopping energy between molecules for an arbitrary stacking geometry \vec{R} . $E(\vec{R})$ is the total and E_{\min} the minimal system energy of such configuration, the later being relative to the whole crystal. In order to determine this energy, we considered two different configurations of trimers that compose the crystal. Figure 1 presents such trimers, which were obtained from the crystal structure of Ref. [22]. To provide a better visualization, the methyl groups linked to silicon were omitted in the figure.

On searching the minimal energy E_{\min} , we performed all the suitable translations between the constituents of the trimers along both directions presented in the figure. Only the central molecule of configuration 1—represented in Fig. 1b—was horizontally displaced. This displacement is limited by the steric hindrance caused by the methyl groups. By virtue of this scanning, we could obtain a horizontal relative position for which the energy is minimum. In an analogous fashion, we vertically scanned the distance shown in Fig. 1c for configuration 2, where, similarly, only the central molecule was displaced. All calculations for

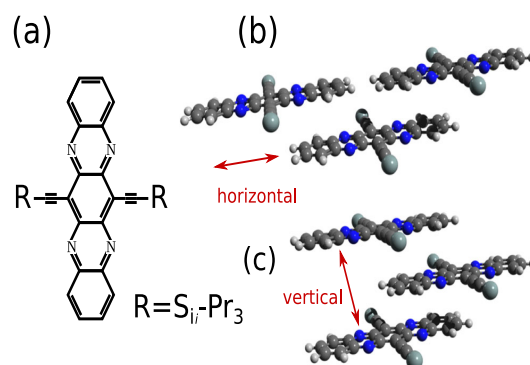


Fig. 1 a Molecule structure. Conformations 1 (b) and 2 (c). Methyl groups linked to the silicon atom were omitted in order to provide a better visualization. The double arrows represent the direction spanned in the search for the minimum energy

both trimers were performed with a previously obtained neutral optimized geometry of the isolated molecule. The single-point energy calculations made use of the two-layered version of the ONIOM procedure implemented in the Gaussian 09 [31] software suite. The low layer employed the AM1 semi-empirical method and was applied to the whole system, whereas the upper layer, which employed density functional theory with B3LYP functional and 6-31G basis, was applied to the molecular backbone. Since our goal is to determine a finite neighborhood around the minimal energy, this level of theory presents a reasonable computational cost, being also accurate enough for our purposes. Moreover, we do not carry out the displacement of the molecule along the out-of-plane direction (out of the paper towards the reader) because steric hindrance prohibits any considerable span in this axis.

Since we aim to obtain accurate mobility values, approximations such as that of the widely used Einstein–Smoluchowski equation falls short. We, therefore, resort to a much more realistic kinetic Monte Carlo model to calculate electron mobility in the molecular crystal [32]. Reorganization energies and transfer integrals calculated by means of the aforementioned methods were employed as inputs along with transfer rates obtained from the Marcus equation, namely Eq. 2. In our Monte Carlo model, the simulated morphology reproduces the experimentally reported crystal structure and intermolecular distances [22]. A 10000×100 grid was used, with the larger dimension in the same direction as the external electric field in order to avoid border effects. The two-dimensional treatment is justified since transfer integrals in the third dimension are of negligible value. A constant electric field of 6×10^4 V/cm was applied in agreement with experimental setups [22]. Simulations were run for eight temperatures, ranging from 50 to 400 K. Results from a total of 100,000 realizations were averaged to compute the mobility.

Results

Figure 2a and b presents results from single-point calculations for several positions of the central molecule in conformations 1 and 2 (see Fig. 1), respectively. One can note that the curve corresponding to configuration 1 presents an asymmetric behavior, which can be seen as a reflection of the asymmetry of the system. Bear in mind that a shift of the bottom molecule to the left is inherently different from the corresponding operation to the right, as different portions of the molecule overlap in each case. As for the abrupt kinks observed at 7.5 Å and 9.3 Å, those are numerical characteristics attributed to the change between the layers of the ONIOM methodology. Nevertheless, such deficiencies are of little importance, as they are positioned far from the region of interest, i.e., the minimum of the potential. From Fig. 2b, one can see that the potential corresponding to configuration 2 is much more symmetric. This is due to the π -stacking interaction that characterizes the corresponding trimer. Such interaction results in changes in potential energy roughly one order of magnitude higher than those of configuration 1. Another interesting aspect is that moving the central molecule up and down is practically indifferent regarding the interactions. This property is, naturally, reflected in the symmetry of the potential. Such symmetry also has the side effect of mitigating the aforementioned deficiency of ONIOM procedure that manifested itself for the other configuration. After obtaining the curves, we perform a quadratic fitting in the neighborhood of the potential well of each configuration. We take the minimum of the potential curves to be the minimum of the fittings. Employing this approach, we obtained the minimum position at $R_{\min}=7.2$ Å, in the horizontal variation of configuration 1, and $R_{\min}=3.7$ Å, in the vertical variation of configuration 2. Using the computed equilibrium position, we then evaluate $E(R_{\min})$.

Figure 3 shows the amount by which the energy from different configurations differs from the equilibrium. Note that the integration variable in Eq. 2 covers a considerable

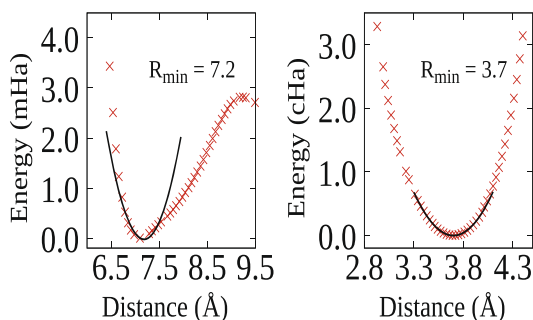


Fig. 2 The left panel corresponds to the potential energy of conformation 1, i.e., the structure represented in Fig. 1(b); the right panel of conformation 2, represented in Fig. 1c

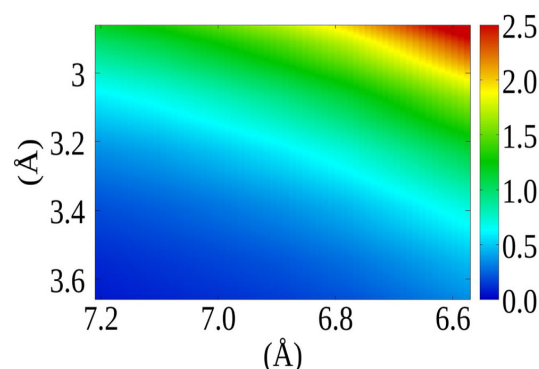


Fig. 3 Energy map for horizontal and vertical displacements

span in both horizontal and vertical directions. In this case, we varied the horizontal distance from 7.2 Å (minimum position obtained for configuration 1) to 6.6 Å, and the vertical distance from 3.7 Å (minimum position obtained for configuration 2) to 2.9 Å. Hot colors (towards red) correspond to high energies whereas cold ones (towards blue) are low energy regions. Note that because 0.5 eV corresponds to more than 5000 K, for practical purposes one would only need to consider the limits of integration of Eq. 2 within colder regions. The other regions of the map provide negligible contributions due to the Boltzmann factor. Nevertheless, as the computational cost is virtually the same, in calculating $\overline{H_{ab}^2}$, we decided to include the whole presented space.

Figure 4 shows the transfer integrals evaluated using the Boltzmann weights, in the form of Eq. 2, as a function of temperature. The main panel presents results for electron transfer and the inset for hole transfer. One can readily see that both curves present a monotonic increase with temperature. Its functional dependence is found to be pretty well fitted by an Arrhenius-like equation in the form of $Ae^{-T_c/T} + B$, T_c being characteristic temperature. Through the fitting procedure, we calculated this temperature to be $T_c = 531$ K. The hopping term for electrons is about an

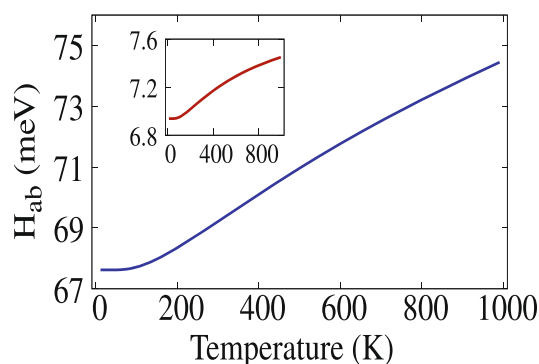


Fig. 4 Hopping integral for electrons (main panel) and holes (inset) as a function of temperature

order of magnitude greater than the one for holes. This behavior is consistent with experimental data available for mobility values of each charge-carrier. Finally, it should be remarked that were we to consider a non-weighted scenario for calculating the hopping term—as is usually done—a transfer integral of around 30 meV would be found. This is roughly half of the minimum value we obtained, which is an unambiguous proof that the way the average is performed is of crucial importance. Particularly, such comparison suggests that the Boltzmann weighing scenario is the correct path to be followed, as a 30 meV value is known to be an underestimation.

Figure 5 presents the weighted and non-weighted versions of the transfer rate from Eq. 1 as a function of temperature. Here we evaluated the reorganization energy to be of 204 meV. This value is in good agreement with the DFT calculation presented in ref. [3]. Electrons are represented in the main panel, holes in the inset. The solid lines correspond to results obtained with the presented methodology, whereas the dashed lines correspond to the traditional approach that disregards the energy distribution. Here, we consider temperatures up to 500 K, as this is approximately the characteristic temperature we obtained. The non-weighted curve underestimates the transfer rate for temperatures higher than 100 K, where indeed thermal effects are appreciable for both electrons and holes. As an illustration, note that, at room temperature, the weighted average rate is around 25 ps^{-1} , which is five times higher than the non-weighted one. Such a trend suggests that our approach is reasonable, as calculated rates in the scope of Marcus theory usually tend to be underestimated. Additionally, the fact that this approach yielded considerably higher rates is an indication of possible improvement in description of charge carrier kinetics. As a side note, this discrepancy should be expected *a priori*, because the Boltzmann distribution is a reasonable approximation of how the system should respond to temperature changes. As

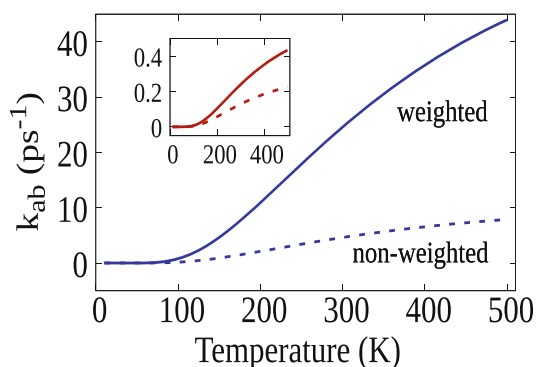


Fig. 5 Electron (main panel) and hole (inset) transfer rate as a function of the temperature. The *solid lines* correspond to the Boltzmann weighing procedure as employed by [12], whereas the *dashed lines* correspond to the traditionally applied uniform distribution

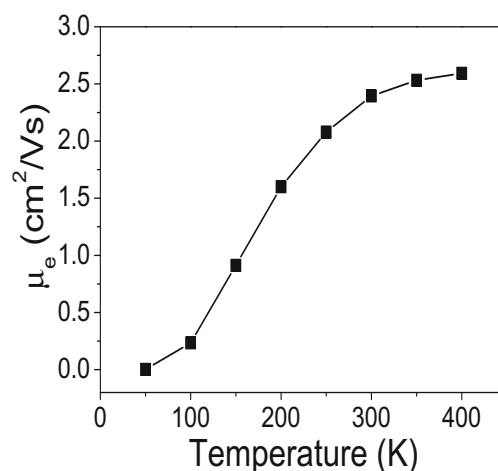


Fig. 6 Simulated hole mobilities for temperatures ranging from 50 to 400 K

a matter of fact, implementing a uniform distribution—it is to say the one that is entirely temperature-independent—is way too artificial for this procedure to yield realistic results, and in fact it does not.

KMC simulations were employed to understand how these results affect electron mobility in this particular crystal. Figure 6 shows the results for simulations ranging from 50 to 400 K. At lower temperatures, electron mobility is close to zero. A sharp increase is observed from 100 to 300 K, as the mobility value reaches $2.4 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. From this point on, changes in mobility become less appreciable. Importantly, the simulated values are well within experimental results, which ranges from 1.0 to $3.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ at room temperature [22]. Recent KMC studies that also apply *ab initio* methods to obtain the parameters required by the Marcus rate equation have found mobility values much lower than the experimentally determined [33, 34]. This shortcoming is present in the cited works despite the more elaborated considerations regarding energetic disorder and system morphology. They do not, however, consider the changes in the transfer integrals that result from the averaging procedure we used here. Our results suggest that taking into account the effects of thermal displacements on the transfer integrals may significantly improve the theoretical description of the charge transfer process in organic materials.

Conclusions

We have shown that, under an adequate Boltzmann weighing procedure used to evaluate electron and hole transfer integrals, Marcus theory may be employed to describe charge transfer rates in organic crystals. In this framework,

kinetic Monte Carlo simulations were able to predict the electron mobility in good agreement with available experimental data. This result suggests that the evaluation of transfer integrals may be the weak link in hopping transport models. Our findings indicate that the poor results obtained in previous works that also employed the Marcus rate for charge transfer could be improved provided the averaging scheme shown here be utilized. Our findings show that the argument against Marcus, and more broadly against hopping transport models, might actually not be derived from the methodology itself. Rather, it can be attributed to the way it is employed, which should have profound consequences on the description of the transport in molecular crystals. This finding suggests that neither a band model nor a hopping picture is the sole answer to the correct description of transport in organic semiconductors, most likely both of these descriptions complement each other in several aspects.

Acknowledgements The authors gratefully acknowledge the financial support from CAPES, CNPq and FAP-DF. P.H.O.N. and W.F.C. also acknowledge the financial support from FAP-DF grants 0193.001662/2017, and 0193.001694/2017, respectively.

Publisher's note Springer Nature remains neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.

References

- Hou J, Ingañäs O, Friend RH, Gao F (2018) Organic solar cells based on non-fullerene acceptors. *Nat Mater* 17:119
- Yang F, Cheng S, Zhang X, Ren X, Li R, Dong H, Hu W (2018) 2D organic materials for optoelectronic applications. *Adv Mater* 30(17):2415
- Shuai Z, Geng H, Xu W, Liao Y, André J-M (2014) From charge transport parameters to charge mobility in organic semiconductors through multiscale simulation. *Chem Soc Rev* 43:2662–2679
- Zarate X, Schott E, Alvarado-Soto L, Sutherland TC (2013) A molecular study of tetrakis (*p*-methoxyphenyl) porphyrin and its Zn (II) complex as discotic liquid crystals. *Int J Quantum Chem* 113:2287–2294
- Lee N-E, Zhou J-J, Agapito LA, Bernardi M (2018) Charge transport in organic molecular semiconductors from first principles: the bandlike hole mobility in a naphthalene crystal. *Phys Rev B* 97:115203
- Parashchuk OD, Mannanov AA, Konstantinov VG, Dominskiy DI, Surin NM, Borschchev OV, Ponomarenko SA, Pshenichnikov MS, Parashchuk DY (2018) Molecular self-doping controls luminescence of pure organic single crystals. *Adv Funct Mater*, 1800116
- Yao Y, Zhang L, Leydecker T, Samorì P (2018) Direct photolithography on molecular crystals for high performance organic optoelectronic devices. *J Am Chem Soc*
- Lemaire V et al (2004) Charge transport properties in discotic liquid crystals: a quantum-chemical insight into structure–property relationships. *J Am Chem Soc* 126:3271–3279
- Coropceanu V, Cornil J, da Silva Filho D, Olivier Y, Silbey R, Brédas J-L (2007) Charge transport in organic semiconductors. *Chem Rev* 107:926–952
- Deng W-Q, Sun L, Huang J-D, Chai S, Wen S-H, Han K-L (2015) Quantitative prediction of charge mobilities of π -stacked systems by first-principles simulation. *Nat Protoc* 10:632
- Oberhofer H, Reuter K, Blumberger J (2017) Charge transport in molecular materials: an assessment of computational methods. *Chem Rev* 117:10319–10357
- Yavuz I (2017) Dichotomy between the band and hopping transport in organic crystals: insights from experiments. *Phys Chem Chem Phys* 19:25819–25828
- Meneau AY, Olivier Y, Backlund T, James M, Breiby DW, Andreasen JW, Siringhaus H (2016) Temperature dependence of charge localization in high-mobility, solution-crystallized small molecule semiconductors studied by charge modulation spectroscopy. *Adv Funct Mater* 26:2326–2333
- Geng H, Peng Q, Wang L, Li H, Liao Y, Ma Z, Shuai Z (2012) Toward quantitative prediction of charge mobility in organic semiconductors: tunneling enabled hopping model. *Adv Mater* 24:3568–3572
- Stehr V, Fink RF, Tafipolski M, Engels B (2012) Comparison of different rate constant expressions for the prediction of charge and energy transport in oligoacenes. *Adv Rev* 6:1–27
- Fratini S, Mayou D, Ciuchi S (2016) The transient localization scenario for charge transport in crystalline organic materials. *Adv Funct Mater* 26:2292–2315
- Troisi A (2011) Charge transport in high-mobility molecular semiconductors: classical models and new theories. *Chem Soc Rev* 40:2347–2358
- Ortmann F, Bechstedt F, Hannewald K (2011) Charge transport in organic crystals: theory and modelling. *Phys Status Solidi B* 248:511–525
- Shuai Z, Wang L, Li Q (2011) Evaluation of charge mobility in organic materials: from localized to delocalized descriptions at a first-principles level. *Adv Mater* 23:1145–1153
- da Silva Filho D, Kim E-G, Brédas J-L (2005) Transport properties in the rubrene crystal: electronic coupling and vibrational reorganization energy. *Adv Mater* 17:1072–1076
- Wang L, Nan G, Yang X, Peng Q, Li Q, Shuai Z (2010) Computational methods for design of organic materials with high charge mobility. *Chem Soc Rev* 39:423–434
- Liang Z, Tang Q, Xu J, Miao Q (2011) Soluble and stable N-heteropentacenes with high field-effect mobility. *Adv Mater* 23:1535–1539
- Landsberg PT (1981) Einstein and statistical thermodynamics. III. The diffusion-mobility relation in semiconductors. *Eur J Phys* 2:213
- Li L, Lu N, Liu M, Bäessler H (2014) General Einstein relation model in disordered organic semiconductors under quasiequilibrium. *Phys Rev B* 90:214107
- Richert R, Pautmeier L, Bäessler H (1989) drift of charge carriers in a random potential diffusion deviation from Einstein's law. *Phys Rev Lett* 63:547
- Marcus RA, Sutin N (1985) Electron transfer in chemistry and biology. *Biochim Biophys Acta* 811:265–322
- López-Estrada O, Laguna HG, Barrueta-Flores C, Amador-Bedolla C (2018) Reassessment of the four-point approach to the electron-transfer Marcus–Hush theory. *ACS Omega* 3:2130–2140
- Nelsen SF, Blackstock SC, Kim Y (1987) Estimation of inner shell Marcus terms for amino nitrogen compounds by molecular orbital calculations. *J Am Chem Soc* 109:677–682
- Nan G, Wang L, Yang X, Shuai Z, Zhao Y (2009) Charge transfer rates in organic semiconductors beyond first-order perturbation: from weak to strong coupling regimes. *J Chem Phys* 024704:130
- Gunther F, Gemming S, Seifert G (2016) Hopping-based charge transfer in diketopyrrolopyrrole-based donor–acceptor polymers: a theoretical study. *J Phys Chem C* 120:9581–9587

31. Frisch MJ et al (2009) Gaussian 09 Revision E.01. Gaussian Inc Wallingford CT
32. Evaristo de Sousa L, Ferreira da Cunha W, Antônio da Silva Filho D, de Oliveira Neto PH (2018) Biexciton cascade emission in multilayered organic nanofibers. *Appl Phys Lett* 112: 143301
33. Volpi R, Kottravél S, Nørby MS, Stafstrom S, Linares M (2016) Effect of polarization on the mobility of C60: a kinetic Monte Carlo study. *J Chem Theory Comput* 12:812–824
34. Sousa L, Volpi R, da Silva Filho D, Linares M (2017) Mobility temperature dependence in PC61BM mobility field. A kinetic Monte-Carlo study. *Chem Phys Lett* 689:74–81

Referências Bibliográficas

- [1] Y-T. Fu, D. A. S. Filho, G. Sini, A. M. Asiri, G. S. Aziz, C. Risko, and J-L. Brédas; *Adv. Func. Mater.*, 24, 3790, (2014).
- [2] J. H. Schön, *Synthetic Metals* 122, 157-160, (2001).
- [3] J. L. Brédas, J. P. Calbert, Filho, D. A. S., Cornil, J., *PNAS* 99, 5804-5809 (2002).
- [4] F. M. Raymo, *Adv. Mater.*, 14, 401-414, (2002).
- [5] A. Aviram, M. A. Ratner, *Chem. Phys. Lett.*, 29, 277-283, (1974).
- [6] P-Y. Gu, Z. Wang, Q. Zhang; *J. Name.*, 00, 1-3, 1-3, (2013).
- [7] U. H. F. Bunz, *Acc. Chem. Res.*, 48, 1676-1686, (2015).
- [8] M. E. Thompson, J. R. Sommer, A. Bartynski; University Of Southern California, US20130187136, (2013).
- [9] R. T. Henriques, M. Almeida M. B. S. P. *Química*, 97, 61-72, (2005).
- [10] J. Hou, O. Inganäs, R. H. Friend, F. Gao. Organic solar cells based on non-fullerene acceptors. *Nat Mater* 17:119, (2018).
- [11] F. Yang, S. Cheng, X. Zhang, X. Ren, R. Li, H. Dong, W. Hu. 2D organic materials for optoelectronic applications. *Adv Mater.* 30(170):2415, (2018).
- [12] Z. Shuai, H. Geng, W. Xu, Y. Liao, J.-M. André. From charge transport parameters to charge mobility in organic semiconductors through multiscale simulation. *Chem Soc Rev* 43:26622679, (2014).
- [13] X. Zarate, E. Schott, L. Alvarado-Soto, T.C. Sutherland. A molecular study of tetrakis (p-methoxyphenyl) porphyrin and its Zn (II) complex as discotic liquid crystals. *Int J Quantum Chem* 113:22872294, (2013).

- [14] N. E. Lee, J. J. Zhou, L. A. gapito, M. Bernardi. Charge transport in organic molecular semiconductors from first principles: the bandlike hole mobility in a naphthalene crystal. *Phys Rev B* 97:115203, (2018).
- [15] O. D. Parashchuk, A. A. Mannanov, V. G. Konstantinov, D.I. Dominskiy, N.M. Surin, O.V. Borshchev, S.A. Ponomarenko, M.S. Pshenichnikov, Paraschuk DY. Molecular self-doping controls luminescence of pure organic single crystals. *Adv Funct Mater*, 1800116, (2018) .
- [16] Y. Yao, L. Zhang, T. Leydecker, P. Samorí. Direct photolithography on molecular crystals for high performance organic optoelectronic devices. *J Am Chem Soc*, (2018).
- [17] V. Lemaure et al. Charge transport properties in discotic liquid crystals: a quantum-chemical insight into structure-property relationships, *J Am Chem Soc* 126:32713279, (2004).
- [18] . Coropceanu, J. Cornil, da Silva Filho D, Olivier Y, Silbey R, Brédas J-L. Charge transport in organic semiconductors. *Chem Rev* 107:926952, (2007).
- [19] N. H. Morgan, R. Custodio, *Química Nova* 18, 44-55, (1995).
- [20] M. R. Stuart, G. L. Ronald, R. W. Harold. *Electron Transfer in a New Highly Conducting Donor-Acceptor Complex*. R. Island 02912, (1972).
- [21] G. L. Clos, M.D. Johnson, J. R. Miller, P. Piotrowiakt; *A. Chem. Society*, 111(10), 3751-3753, (1989).
- [22] G. B. McGaughey, M. Gagné, A. K. Rappé; *J. Biol. Chem.* 273 (25), 1545815463,(1998).
- [23] M. R. Battaglia, A. D. Buckingham, J. H. Williams; *Chem. Phys. Lett.*, 78 (3), 421423, (1981).
- [24] V. Coropceanu,H. Li, P. Winget,L. Zhu, J-L. Brédas; *Annu. Rev. Mater. Res.*, 43, (2013).
- [25] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* 100, 12974-12980 (1996).

- [26] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications, (1989).
- [27] T. Tsuneda, Song, J. W., Suzuki, S., Hirao, K., *The Journal of Chemical Physics*. 133, 174101:1-9 (2010).
- [28] J. Luo, Z. Xue, Q. Liu, W. M., J. L. Wu, Z. Q. Yang, *J. Phys. Chem.* 110, 12005-12009 (2006).
- [29] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, *J. Phys. Chem.* 100, 12974-12980 (1996).
- [30] Y. Sun, J. A. Rogers, *Advanced Materials*, 19, 1897-1916 (2007).
- [31] N. H. Morgan, R. Custodio, *Química Nova* 18, 44-55 (1995).
- [32] V. Coropceanu, H. Li, P. Winget, L. Zhu, J-L. Brédas; *Annu. Rev. Mater. Res.*, 43, (2013).
- [33] J. L. Brédas, J. P. Calbert, D. A. S. Filho, J. Cornil, *PNAS* 99, 5804-5809 (2002).
- [34] N. H. Morgan, K. Coutinho; *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*; Livraria da Física (2007).
- [35] K. Binder. *Monte Carlo Methods in Statistical Physics*, volume 7. Berlin Heidelberg New York, (1979).
- [36] V. Rafael. Tese de Doutorado: Simulação de crescimento epitaxial e formação de interfaces por método Monte Carlo. Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade Estadual de Campinas, (2000).
- [37] A. Y. Meneau, Y. Olivier, T. Backlund, M. James, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, and H. Sirringhaus, *Advanced Functional Materials* 26, 2326 (2016).
- [38] V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. S. Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.L. Brédas. Charge transport in organic semiconductors. *Chem Rev* 107:926952, (2007).
- [39] H. Oberhofer, K. Reuter, J. Blumberger. Charge transport in molecular materials: an assessment of computational methods. *Chem Rev* 117:1031910357, (2017).
- [40] I. Yavuz. Dichotomy between the band and hopping transport in organic crystals: insights from experiments. *Phys Chem Chem Phys* 19:2581925828, (2017).

- [41] A. Y. Meneau , Y. Olivier , T. Backlund, M. James, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, H. Sirringhaus. Temperature dependence of charge localization in high-mobility, solution-crystallized small molecule semiconductors studied by charge modulation 428 spectroscopy. *Adv Funct Mater* 26:23262333, (2016).
- [42] H. Geng, Q. Peng, L. Wang, H. Li, Y. Liao, Z. Ma, Z. Shuai. Toward quantitative prediction of charge mobility in organic semiconductors: tunneling enabled hopping model. *Adv Mater* 24:35683572, (2012).
- [43] I. Yavuz. Dichotomy between the band and hopping transport in organic crystals: insights from experiments. *Phys Chem Chem Phys* 19:2581925828, (2017).
- [44] F. R. F. T. M. Stehr, V. and B. Engels. Toward quantitative prediction of charge mobility in organic semiconductors: tunneling enabled hopping model. *Adv Mater* 24:35683572, *Advanced Review* 6, 1,(2012).
- [45] H. Oberhofer, K. Reuter, J. Blumberger. Charge transport in molecular materials: an assessment of computational methods. *Chem Rev* 117:1031910357, (2017).
- [46] S. Fratini, D. Mayou, and S. Ciuchi. The transient localization scenario for charge transport in crystalline organic materials. *Adv Funct Mater* 26:22922315, *Advanced Functional Materials* 26, 2292 (2016).
- [47] A. Troisi (2011) Charge transport in high-mobility molecular semiconductors: classical models and new theories. *Chem Soc Rev* 40:23472358.
- [48] F. Ortmann, F. Bechstedt, K. Hannewald. Charge transport in organic crystals: theory and modelling. *Phys Status Solidi B* 248:511525, (2011).
- [49] D. da Silva Filho, E. G. Kim, and J.L. Brédas, *Advanced Materials* 17, 1072, (2005).
- [50] L. Wang, G. Nan, X. Yang, Q. Peng, Q. Li, and Z. Shuai. Computational methods for design of organic materials with high charge mobility. *Chem Soc Rev* 39:423434, *Chemical Society Reviews* 39, 423, (2010).
- [51] Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, Q. Miao. Soluble and stable N-heteropentacenes with high field-effect mobility. *Adv Mater* 23:15351539, (2011).

- [52] P. T. Landsberg. Einstein and statistical thermodynamics. III. The diffusion-mobility relation in semiconductors. *Eur J Phys* 2:213, (1981).
- [53] L. Li, N. Lu, M. Liu, and H. Bässler. General Einstein relation model in disordered organic semiconductors under quasiequilibrium. *Phys Rev B* 90:214107, (2014).
- [54] R. Richert, L. Pautmeier, and H. Bässler. Drift of charge carriers in a random potential diffusion deviation from Einsteins law. *Phys Rev Lett* 63:547, (1989).
- [55] W. Q. Deng, L. Sun, J. D. Huang, S. Chai, S. H. Wen K.L. Han. (2015) Quantitative prediction of charge mobilities of p-stacked systems by first-principles simulation. *Nature Protocols* volume 10, pages 632642, (2015).
- [56] yi Y. Yi, V. Coropceanu, J. L. Brédas, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 1479-1486 (2011).
- [57] silva D. da Silva Filho, E.-G. Kim, and J.-L. Brdas, *Advanced Materials* 17, 1072 (2005).
- [58] L. Wang, G. Nan, X. Yang, Q. Peng, Q. Li, and Z. Shuai. Computational methods for design of organic materials with high charge mobility. *Chem Soc Rev* 39:423434,(2010).
- [59] F. Gunther, S. Gemming, and G. Seifert, *The Journal of Physical Chemistry C* 120, 9581 (2016).
- [60] Z. Liang, Q. Tang, J. Xu, and Q. Miao, *Advanced Materials* 23, 1535 (2011).
- [61] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, et al. 09 Revision E.01,"Gaussian Inc. Wallingford CT 2009.
- [62] L. Evaristo de Sousa, W. Ferreira da Cunha, D. Antonio da Silva Filho, and P. H. de Oliveira Neto, *Applied Physics Letters* 112, 143301 (2018).
- [63] W. Q. Deng, L. Sun, J. -D. Huang, S. Chai, S.-H. Wen K.-L. Han. Quantitative prediction of charge mobilities of p-stacked systems by first-principles simulation, (2015).

- [64] R. Volpi, S. Kottraval, M. S. Nrby, S. Stafstrom, and M. Linares, *Journal of chemical theory and computation* 12, 812 (2016).
- [65] L. Sousa, R. Volpi, D. A. da Silva Filho, and M. Linares, *Chemical Physics Letters* 689, 74 (2017).