



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**FACULDADE UNB PLANALTINA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

**USO DO MODELO DE HOLSTEIN-PEIERLS PARA O  
ESTUDO DO TRANSPORTE DE CARGA EM CRISTAIS DE  
PENTATIENOACENO**

**RAYANE TAYNÁ DA COSTA TORRES**

**BRASÍLIA-DF**  
**2021**

**RAYANE TAYNÁ DA COSTA TORRES**

**USO DO MODELO DE HOLSTEIN-PEIERLS PARA O  
ESTUDO DO TRANSPORTE DE CARGA EM CRISTAIS DE  
PENTATIENOACENO**

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

**Orientador: Prof. Luiz Antônio Ribeiro Júnior**

**BRASÍLIA-DF**

**2021**

Ficha catalográfica elaborada automaticamente,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

TT693u Torres, Rayane Tayná da Costa  
Uso do Modelo de Holstein-Peierls para o Estudo do  
Transporte de Carga em Cristais de Pentatienoaceno / Rayane  
Tayná da Costa Torres; orientador Luiz Antônio Ribeiro  
Júnior. -- Brasília, 2021.  
62 p.

Dissertação (Mestrado - Mestrado em Ciência de Materiais)  
-- Universidade de Brasília, 2021.

1. Pentatienoaceno. 2. Transporte de Carga. 3. Pólaron.  
4. Modelo Holstein- Peierls. I. Ribeiro Júnior, Luiz  
Antônio, orient. II. Título.

**RAYANE TAYNÁ DA COSTA TORRES**

**USO DO MODELO DE HOLSTEIN-PEIERLS PARA O  
ESTUDO DO TRANSPORTE DE CARGA EM CRISTAIS DE  
PENTATIENOACENO**

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

---

**Prof. Luiz Antônio Ribeiro Júnior**

Orientador

---

**Prof. Paulo Eduardo de Brito**

(Membro Interno – FUP/UnB)

---

**Prof. Gesiel Gomes da Silva**

(Membro Externo – IFG)

**BRASÍLIA-DF**

**2021**

*Dedico este trabalho a todos que participaram desta jornada.*

## AGRADECIMENTOS

As minhas primeiras palavras de agradecimento vão ao meu mentor de vida: Deus por me acompanhar, abençoar e dar forças em todas as tarefas difíceis que a vida traz, com isso me proporciona inúmeros aprendizados, desafios e realizações. E acima de tudo pela oportunidade e honra de estar aqui e agora.

Sou muito grata ao meu orientador Luiz Ribeiro por ser uma pessoa incrível e um profissional de trabalho excepcional, sempre disposto a ajudar, sanar dúvidas e compreender as dificuldades de toda a equipe.

Também é muito importante agradecer a minha família, em especial a minha mãe Silma, três irmãs: Mara, Aline, Tauanny, duas sobrinhas: Maria Luísa e Alice, tias Silvaci, Délia e Norma. E meu companheiro Vinícius pelo apoio, força e incentivo.

Os meus amigos e colegas tanto do Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais, quanto do Grupo de Estrutura da Matéria: Daniel, Ayessa, Hudson, Janglely, Weverson, Matheus, Luana, Jhonatan, Údine, Jéssica, Ramiro, Gesiel, Kleuton, Rafael e Tainá, pelo apoio e parceria. Ao Marcelo por sempre estar disposto a ajudar. E por fim, meu agradecimento especial ao Willian Radel por ser solidário e companheiro em todos os momentos. Além disso, me proporcionou momentos de descontração e diversão, durante a jornada do curso.

Aos professores da Pós-Graduação em Ciências de Materiais: Elisabeth Andreoli, Ismael Costa, Bernhard Enders, Alex Fabiano, Paulo Eduardo de Brito pelo excelente trabalho, sempre feito com alegria, dedicação e gentileza.

Agradeço aos servidores prestativos e alegres da Faculdade UNB Planaltina e do Darcy Ribeiro, em especial o Aristides Dourado servidor da Secretaria de Pós-Graduação da FUP.

E por fim, a Universidade de Brasília, por me gerar grandes oportunidades e a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo suporte financeiro durante a realização deste trabalho.

*“Hoje, ainda almejamos saber por que estamos aqui e de onde viemos. O desejo profundo da humanidade pelo conhecimento é justificativa suficiente para nossa busca contínua.”*

(Stephen Hawking)

## RESUMO

O cristal molecular pentatienoaceno é um bom semicondutor orgânico no que tange o transporte de carga, portanto um material promissor para eletrônica orgânica. A chamada eletrônica orgânica traz novas perspectivas a tecnologia ao inserir no mundo científico os semicondutores orgânicos, materiais caracterizados por serem recicláveis, leves, baratos que dependem de recursos abundantes e de eficiência superior aos aparelhos inorgânicos. Os dispositivos optoeletrônicos de destaque para a eletrônica orgânica são os diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs, do inglês Organic Light-Emitting Diodes) e as células fotovoltaicas orgânicas (OPVs, do inglês Organic Photovoltaic). Os cristais moleculares orgânicos são semicondutores de grande relevância, pois são materiais dotados de características únicas, como compressibilidade e flexibilidade. Dentre os cristais moleculares, o pentatienoaceno (5TA ou PTA) destaca-se por apresentar estrutura cristalina bem definida e boa estabilidade. Apesar de excelente versatilidade estrutural, os semicondutores orgânicos tem movimento complexo de elétrons. Por isso, o transporte de carga é considerado uma das características mais importantes a ser aprimorada, para assim melhorar o desempenho dos dispositivos. Os responsáveis por caracterizar o transporte de carga nos semicondutores orgânicos são os pólarons: excitações coletivas que causam deformação da rede na presença de carga. Como os cristais moleculares têm graus de liberdade intramolecular e intermolecular, o modelo adequado para analisar o transporte de carga é chamado de Holstein-Peierls, este modelo leva em consideração a influência dos acoplamentos elétron-fônon local e não-local. É inexistente na literatura, uma análise aprofundada sobre as propriedades estacionárias e dinâmicas dos portadores de carga no 5TA, mesmo sendo de grande importância para o desenvolvimento da eletrônica. O objetivo desse trabalho é estudar o transporte de cargas em cristais moleculares de 5TA, levando em consideração a influência dos acoplamentos elétron-fônon intramolecular e intermolecular, usando o modelo semiclássico de Holstein-Peierls. Em relação aos resultados, os parâmetros desempenharam papel importante, pois por meio deles surge a possibilidade de formar quase-partículas (pólarons) estáveis no sistema. A estabilidade do pólaron, medida aqui pela energia de formação, está dentro dos valores esperados para os semicondutores. A região paramétrica de interesse encontrada nos cristais de PTA é a que produz o pólaron estendido de forma estável. Em relação a dinâmica, o movimento do pólaron pode ocorrer para um limiar de campo elétrico que supera o valor padrão de semicondutores cristalinos orgânicos. Além disso, os resultados mostram que o transporte de carga é essencialmente unidimensional em cristais de 5TA.

**Palavras-Chaves:** Pentatienoaceno, Transporte de Carga, Pólaron, Modelo Holstein-Peierls.



## ABSTRACT

The pentathienoacene molecular crystal is a good organic semiconductor in terms of charge transport, therefore a promising material for organic electronics. The so-called organic electronics brings new perspectives to technology by inserting in the scientific world the organic semiconductors, materials characterized by being recyclable, lightweight, cheap, relying on abundant resources, and of superior efficiency to inorganic devices. The most prominent optoelectronic devices for organic electronics are organic light-emitting diodes (OLEDs) and organic photovoltaic cells (OPVs). Organic molecular crystals are semiconductors of great relevance, because they are materials with unique characteristics such as compressibility and flexibility. Among the molecular crystals, pentathienoacene (5TA or PTA) stands out for its well-defined crystal structure and good stability. Despite their excellent structural versatility, organic semiconductors have complex electron movement. Therefore, charge transport is considered one of the most important characteristics to be improved in order to improve the performance of the devices. Responsible for characterizing the charge transport in organic semiconductors are the polarons: collective excitations that cause lattice deformation in the presence of charge. Since molecular crystals have intramolecular and intermolecular degrees of freedom, the model suitable for analyzing charge transport is called Holstein-Peierls, this model takes into account the influence of local and non-local electron-phonon couplings. An in-depth analysis of the stationary and dynamic properties of charge carriers in 5TA is lacking in the literature, even though it is of great importance for the development of electronics. The objective of this work is to study charge transport in 5TA molecular crystals, taking into account the influence of intramolecular and intermolecular electron-phonon couplings, using the Holstein-Peierls semiclassical model. In relation to the results, the parameters played an important role, because through them arises the possibility of forming stable quasi-particles (polarons) in the system. The stability of the polaron, measured here by the formation energy, is within the expected values for semiconductors. The parametric region of interest found in PTA crystals is the one that produces the stably extended polaron. Regarding dynamics, the movement of the polaron can occur for an electric field threshold that exceeds the standard value for organic crystalline semiconductors. Furthermore, the results show that charge transport is essentially one-dimensional in 5TA crystals.

**Keywords:** Pentathienoacene, Charge Transport, Polaron, Holstein-Peierls Model.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>CONCEITOS FUNDAMENTAIS</b>	<b>17</b>
2.1	Eletrônica Orgânica . . . . .	17
2.2	Semicondutores Orgânicos . . . . .	18
2.2.1	Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs) . . . . .	19
2.2.2	Células Solares Orgânicas (OSCs) . . . . .	21
2.3	Pentatienoaceno . . . . .	23
2.4	Pólaron . . . . .	24
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>27</b>
3.1	Modelo de Sistema e Dinâmica do Pólaron . . . . .	27
3.2	Otimização da Geometria e Estabilidade do Pólaron . . . . .	31
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b>	<b>34</b>
4.1	Estabilidade de Pólarons em Cristais de 5TA . . . . .	34
4.1.1	Estabilidade de Pólarons em Cristais 1D de 5TA . . . . .	35
4.1.2	Estabilidade de Pólarons em Cristais 2D de 5TA . . . . .	37
4.2	Dinâmica de Pólarons em Cristais de 5TA . . . . .	39
4.3	Solução de Pólaron Metaestável em Cristais de 5TA . . . . .	43
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>45</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>47</b>
	<b>APÊNDICE A</b>	<b>56</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

1	Dispositivo orgânico emissor de luz LG, construído com uma série de monitores comerciais flexíveis (128 convexas e côncavas e 72 planas). . . . .	19
2	Modelo esquemático de um diodo emissor de luz (OLED). . . . .	20
3	Injeção de cargas positivas e negativas. Esse processo resulta em pólarons carregados. Os estados polarônicos abrangem os níveis HOMO (do inglês, Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital) do material. . . . .	21
4	Estrutura de uma célula solar orgânica. . . . .	21
5	Esquema do processo de geração de carga em OPVs: (1) absorção de fótons, (2) difusão de excitons, (3) transferência de carga, (4) dissociação de carga, (5) coleta de carga. . . . .	22
6	Exemplos de células solares orgânicas. . . . .	23
7	Estrutura química do pentatienoaceno. . . . .	24
8	Representação de uma rede cristalina com adição de um elétron no material, causando a deformação da rede associada a carga adicional. . . . .	25
9	Representação esquemática do arranjo herringbone de um cristal de pentatienoaceno. . . . .	27
10	Razão de participação inversa (IPR) em função do acoplamento elétron-fônon intramolecular e intermolecular. . . . .	34
11	A curva preta representa a densidade de carga molecular e a curva vermelha as distorções da rede intramoleculares. . . . .	36
12	Deslocamentos intermoleculares no eixo $x$ . . . . .	36
13	Configuração de carga e rede: distribuição de excesso de carga. . . . .	37
14	Configuração de carga e rede: deslocamento intramolecular. . . . .	38
15	Configuração de carga e rede: deslocamento intermolecular na direção $x$ . . . . .	38
16	Configuração de carga e rede: deslocamento intermolecular na direção $y$ . . . . .	38
17	Dinâmica do pólaron para diferentes intensidades de campo elétrico, referente ao centro da carga molecular. . . . .	39
18	Dinâmica do pólaron para diferentes intensidades de campo elétrico, referente a razão de participação inversa (IPR) em função do tempo. . . . .	40
19	Dinâmica de pólarons: distribuição de excesso de carga. . . . .	41

20	Dinâmica de pólarons: deslocamento intramolecular. . . . .	42
21	Dinâmica de pólaron: deslocamento intermolecular na direção x. . . . .	43
22	Dinâmica de pólaron: deslocamento intermolecular na direção y. . . . .	43
23	Pólaron metaestável: (a) distribuição da densidade de carga no estado fundamental e (b) evolução temporal da densidade de carga. . . . .	44

## LISTA DE TABELAS

- 1 Conjunto de parâmetros usados nas simulações para descrever uma rede de 5TA. Os subscritos 1 e 2 referem-se aos modos intramolecular e intermolecular, respectivamente. Nas unidades abaixo, “as” significa attosegundo. . . . . 32

# 1 INTRODUÇÃO

Os cristais moleculares de pentatienoaceno fazem parte do grupo dos semicondutores orgânicos de grande interesse para eletrônica orgânica, especialmente quando o assunto é transporte de carga. A eletrônica orgânica surge com o intuito de revolucionar o meio tecnológico, oferecendo um grande campo de possibilidades. Para o desenvolvimento de novos dispositivos a base desta nova ciência são as moléculas orgânicas compostas principalmente por átomos de carbono e hidrogênio, ou seja, a matéria prima dos seus dispositivos são os semicondutores orgânicos [1], [2]. Esses materiais são caracterizados como recicláveis, leves, flexíveis, com pequena espessura, baixo custo e que dependem de recursos abundantes. O que é muito importante, pois atualmente existe uma grande demanda por pesquisas alternativas que estudam formas de desenvolvimento sustentável. Por isso, são materiais promissores para a fabricação de dispositivos eletrônicos, elétricos, ópticos e optoeletrônicos. Com ótima relação entre custo e eficiência, inclusive superior aos aparelhos inorgânicos [3], [4].

Justamente pelas qualidades e importância ambiental que carrega o semicondutor orgânico torna-se tão interessante. Os dispositivos optoeletrônicos com maior crescimento na eletrônica orgânica são: o diodo orgânico emissor de luz (OLEDs, do inglês Organic Light-Emitting Diodes) e a célula fotovoltaica orgânica (OPVs, do inglês Organic Photovoltaic) [3], [4], [5]. Um dos principais grupos de materiais para a eletrônica orgânica são os cristais moleculares orgânicos [6]. Esse grupo é dotado de características físico-químicas únicas, como alta compressibilidade e flexibilidade, que existem graças as interações intermoleculares de Van der Waals, geralmente fracas. Além disso, a relação entre os graus de liberdade intramolecular e intermolecular para as interações elétron-rede aparece também como uma característica marcante [7]. Os cristais moleculares orgânicos apresentam dois modos de interação elétron-fônon: a interação do tipo Holstein que representa a relação intramolecular local e caracteriza as ligações covalentes carbono-carbono e a interação do tipo Peierls que corresponde a relação intermolecular não local e ocorre devido às fracas ligações intermoleculares de Van der Waals [8], [9].

Atualmente, os materiais à base de oligotiofenos são amplamente estudados no campo da eletrônica orgânica, principalmente por apresentarem estrutura cristalina bem definida, como é o caso do pentatienoaceno (5TA ou PTA) [4], [10]. Outro ponto relevante está no fato dos cristais orgânicos terem uma anisotropia pronunciada, como o 5TA, então torna-se necessário estudar a influência do arranjo dos cristais no comportamento do transportador [11]. Uma das características mais importantes para os semicondutores orgânicos portanto, já incluindo aqui os cristais moleculares, é o transporte de carga [6], [12]. Um transporte de carga eficiente em materiais moleculares requer que a carga seja capaz de mover-se de molécula à molécula sem ficar presa ou espalhada [13]. A descrição

do transporte de carga em cristais moleculares é uma tarefa bastante complicada, os problemas estão relacionados ao fato das propriedades intramoleculares e intermoleculares afetarem o mecanismo de transporte. Além disso, as interações intermoleculares são facilmente afetadas por vibrações moleculares, morfologia e desordem [14].

O transporte em cristais moleculares é mediado por pólarons. Os pólarons são formados injetando ou removendo um elétron de um sistema orgânico, o que ocasiona uma deformação local de rede. Dessa forma, um polaron é caracterizado pela interação mútua entre a carga adicional e a sua respectiva deformação local da rede. Como a estabilidade, dinâmica e formação de pólarons são fatores importantes para o transporte de carga em cristais moleculares orgânicos, usar o método adequado de investigação para entender de forma completa a interação entre rede cristalina e a quase-partícula é muito relevante. Justamente por isso, para descrever as interações elétron-fônon é preciso fazer a junção da abordagem de Holstein, que envolve a modulação das vibrações de energia do local (intramolecular) e a abordagem de Peierls, que descreve a modulação da integral de transferência (intermolecular), desencadeada pela quase-partícula, para formar um método completo denominado modelo semiclássico de Holstein-Peierls [9], [11], [15].

Um dos fatores que influenciam o acoplamento elétron-fônon, e conseqüentemente as propriedades do sistema é a escolha dos parâmetros. Pois, de acordo com a combinação adequada de parâmetros, é possível obter o comportamento do polaron [10]. Esse critério importante foi aplicado a essa pesquisa ao escolher parâmetros de acordo com a literatura [10], [16], [17], [18].

Pesquisas importantes foram desenvolvidas para estudar materiais orgânicos por meio do método de Holstein-Peierls e por meio de outras técnicas relevantes para assim melhorar o transporte de carga dos cristais moleculares [9], [15], [19]. Coropceanu e colaboradores realizaram um trabalho para desenvolver estudos relacionados ao pentatienoaceno, onde é apresentado um composto orgânico bastante promissor para o transporte de carga, com uma energia de reorganização excelente, induzida pelos modos vibracionais mais fracos, devido aos átomos de enxofre [10]. Além disso, Coropceanu et al. realizaram estudos teóricos sobre o mecanismo de transporte de carga em outros cristais moleculares orgânicos [20], [21]. Nestes estudos chegaram a conclusão que os modelos de transporte de carga com melhor descrição são aqueles que levam em consideração os acoplamentos intra e intermoleculares [20], [22]. Takimiya juntamente com outros pesquisadores analisou o semicondutor de alta mobilidade pentatienoaceno para realizar síntese de moléculas para novas aplicações de efeito de campo [16]. Sendo as sobreposições orbitais intermoleculares e sua dimensionalidade no cristal, fatores primordiais para base do projeto molecular [16].

Zhang e colaboradores estudaram, por meio da teoria de Marcus e do modelo de tunelamento nuclear quântico, os parâmetros do transporte de carga e a mobilidade de portadores no pentatienoaceno (PTA) [17]. Seus estudos revelaram que o PTA apresenta

estrutura de rede semelhante, mas com propriedade de transporte superior, em relação a outros cristais (pentaceno e o 6,13-dicloropentaceno) que usaram o mesmo método [17]. Ishii e coautores investigaram as propriedades de transporte de carga dos semicondutores orgânicos, como cristal único acoplado a vibrações inter e intramoleculares dentro do modelo de Holstein-Peierls [23], [24], [25]. Mozafari e Stafström trabalharam com o método de Holstein-Peierls para descrever as propriedades do pólaron em seu estado dinâmico e estacionário, em sistemas unidimensionais e bidimensionais de cristais moleculares [15]. A abordagem desses pesquisadores leva em consideração as interações elétron-rede intra e intermolecular, com o objetivo de descrever o transporte de carga no sistema [14], [26], [27]. A dinâmica do pólaron em semicondutores moleculares orgânicos anisotrópicos também foi investigada e simulada [11].

Ao analisar todas essas pesquisas é perceptível uma lacuna em relação a conhecimentos aprofundados sobre as propriedades estacionárias e dinâmicas dos portadores de carga nos materiais de oligotienoaceno, como é o caso do 5TA. Logo, esta pesquisa tem como objetivo geral estudar o transporte de cargas em cristais moleculares de 5TA. Em termos de objetivos específicos descrever a influência dos acoplamentos elétron-fônon intramolecular e intermolecular do pólaron, usando o modelo semiclássico de Holstein-Peierls, para assim compreender as propriedades do transporte de carga em escala molecular. Também buscaremos, analisar as propriedades estacionárias, ou seja, observar a geometria do sistema em estado fundamental na presença de uma carga adicional e estudar a dinâmica do transportador de carga na presença de campo elétrico externo. Essa abordagem numérica fornece informações essenciais sobre a localização do pólaron e a dimensionalidade do transporte de carga em 5TA.

O presente trabalho está estruturado da seguinte maneira: a primeira parte dessa dissertação ficou responsável por apresentar, contextualizar, delimitar, dizer o propósito e a importância do tema referente ao transporte de carga em cristais moleculares de 5TA. O segundo capítulo mostra tópicos essenciais para apresentação dos conceitos fundamentais do trabalho, como a eletrônica orgânica, os semicondutores orgânicos, alguns dispositivos orgânicos (OLEDs e OSCs), além de seções referentes ao pentatienoaceno (um cristal molecular orgânico), pólaron (uma quase-partícula) e conceitos relacionados ao transporte de carga em cristais moleculares orgânicos. O terceiro capítulo foi responsável por apresentar a metodologia do trabalho, ao mostrar o modelo de Holstein-Peierls e sua extensão para inclusão de campo elétrico externo. Além disso, outros fatores foram descritos nessa seção, como energia de formação e o conceito de razão de participação inversa (IPR, do inglês Inverse Participation Ratio). O Quarto capítulo consiste em mostrar os resultados referentes a estabilidade e dinâmica do pólaron no cristal molecular de 5TA. A parte final do trabalho ficou responsável por trazer as considerações finais referente aos resultados e ressaltar a importância dos parâmetros, além de apresentar as



perspectivas futuras. Por fim, o apêndice que mostra o artigo publicado com os resultados deste trabalho.

## 2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Para entender os conceitos relacionados ao transporte de carga em cristais moleculares de 5TA é fundamental conhecer as definições dos termos que compõem o trabalho. Introduzimos a eletrônica orgânica como contexto básico em relação a esta pesquisa. Em seguida, fazemos um breve comentário sobre os semicondutores orgânicos com aplicações importantes (OLEDs e OSCs). Posteriormente, é feita uma introdução aos cristais moleculares orgânicos com atenção especial para o 5TA. Por fim, uma descrição sobre o pólaron é fornecida.

### 2.1 Eletrônica Orgânica

A eletrônica orgânica é formada pela tecnologia e ciência dos materiais, por isso, retira de diversas áreas do conhecimento (física, química, engenharias) a definição para seus procedimentos e teorias. Ela pode ser dividida em dois grandes setores: a miniaturização, cujo objetivo é ter boa qualidade em escalas reduzidas e com baixo consumo de energia [28] e a eletrônica de grandes áreas, cujo propósito de inovação ocorre no sentido de obter aplicações diferenciadas como: flexibilidade, transparência, biocompatibilidade e portabilidade [29]. Um ponto relevante está no fato dos materiais utilizados serem menos tóxicos, acessíveis e baratos [30].

A grande promessa da eletrônica orgânica é transformar o meio tecnológico, atualmente composto por materiais convencionais, como o silício. A base para essa nova ciência são os semicondutores orgânicos, materiais formados especialmente por átomos de carbono e hidrogênio [1].

Uma das características mais marcantes da eletrônica orgânica é o potencial para produção de materiais em processo de produção contínua, ou seja, gerar produto de qualidade no menor intervalo de tempo possível, sem pausas e interrupções. Com isso, economiza bilhões de dólares na produção dos semicondutores [28]. Dentro desse processo de produção, podemos citar várias aplicações, como: transistores orgânicos que são dispositivos ultracompactos, considerados os principais integrantes dos sensores e circuitos integrados. Esse material possui a função de transporte de cargas, funcionam especialmente como amplificadores e interruptores de sinais elétricos [31]. Outras aplicações são encontradas em sistemas inteligentes integrados e componentes eletrônicos, como exemplo podemos citar roupas, embalagens e etiquetas com capacidade de interagir com o ambiente. As embalagens inteligentes consistem na impressão de memória, sensor e lógica, para a detecção de uma determinada propriedade, isso pode ajudar na avaliação da temperatura de um alimento sensível a variação térmica [32]. Na medicina etiquetamentos inteligentes que são aderentes à pele, armazenam pequenas quantidades de medicamentos e os libera ao longo

do tratamento médico. Além disso, auxiliam no diagnóstico, tratamento e monitoramento de diversas doenças. Esses substratos usados na medicina são biocompatíveis e podem até mesmo ser digeridos por seres humanos [29]. Outra área com boas perspectivas é a de sensores, devido a sua flexibilidade, moldabilidade e viabilidade de construção em grandes áreas. Uma boa aplicação para isso são redes de sensoriamento para monitorar as estruturas de um avião para prevenir desgastes [29].

Os principais pontos de aperfeiçoamento da eletrônica orgânica estão ligados a melhoria de material, deposição, substrato e encapsulamento. Justamente por isso, o sucesso de um dispositivo orgânico está ligado a pureza dos materiais, ao processo de execução, a baixa permissividade do substrato e do encapsulamento à água e ao oxigênio e no aumento da resistência a variações térmicas e à luz ultravioleta (UV) [28]. A partir da solução desses problemas, a eletrônica orgânica melhora o tempo de vida e a confiabilidade dos produtos [33].

## 2.2 Semicondutores Orgânicos

Em termos de condutividade, os semicondutores orgânicos são materiais localizados entre os isolantes e condutores. Essa condição vem do gap de energia entre a camada de valência e de condução, que é ajustável, permitindo a otimização e o controle de suas propriedades elétricas. Por isso, são amplamente utilizados em dispositivos optoeletrônicos [28]. Os semicondutores mais conhecidos são os inorgânicos (silício, germânio), mas com o surgimento da eletrônica orgânica o foco foi redirecionado para os semicondutores orgânicos. O objetivo atual é aperfeiçoar e ganhar espaço para essa inovadora classe de materiais que apresenta expectativas superiores aos inorgânicos [34], [35]. Pela melhor relação custo/eficiência os primeiros estudos sobre semicondutores orgânicos aconteceram na década de 1940 [36]. Partindo dessas pesquisas iniciais os cientistas Heeger, MacDiarmid, Shirakawa ganharam o Prêmio Nobel em 2000, com: “A descoberta e o desenvolvimento de polímeros condutores ” [37].

Os semicondutores orgânicos podem ser classificados de acordo com o tipo de portador de carga. Materiais do tipo p tem como principal portador as cargas positivas ou os buracos, os materiais do tipo n tem a carga negativa ou o elétron como portador principal e os ambipolares favorecem tanto elétrons quanto buracos [13]. Essa classe de materiais combina de forma única propriedades eletrônicas, flexibilidade, reciclabilidade, pequena espessura, baixo custo e leveza. Os (OLEDs, do inglês Organic Light-Emitting Diodes)[3], as células fotovoltaicas (OPVs, do inglês Organic Photovoltaics) [4] e os transistores de efeito de campo (OFETs, do inglês Organic Field-Effect Transistors) [38] são exemplos das principais áreas de aplicabilidade e desenvolvimento dos semicondutores orgânicos. Os semicondutores orgânicos são baseados em grandes e pequenas moléculas, a exemplo,

podemos citar polímeros conjugados e cristais moleculares, respectivamente [16]. Se por um lado os materiais orgânicos permitem variedade de estruturas com relativa facilidade, por outro, torna o fluxo de elétrons mais complexo. Além disso, para alcançar o sucesso dos dispositivos, outros problemas precisam ser resolvidos como melhoria no desempenho elétrico, processamento, estabilidade e pureza dos materiais [39].

Um semicondutor possui condutividade, geralmente entre  $10^{-8} S/cm$  e  $10^3 S/cm$  [28]. A condutividade é ajustável, por doping ou outras técnicas, leva essa classe de materiais a receber atenção especial [38]. Por exemplo, o uso do campo elétrico externo ajuda de forma efetiva na sintonia tanto da injeção quando no acúmulo de cargas em semicondutores, o que leva a uma melhora significativa na condutividade [36]. O transporte de carga acontece quando o portador é transferido integralmente de uma molécula para outra [36]. Isso está relacionado aos níveis de energia das bandas de condução e valência [40]. Dentro dessa classe de materiais, os cristais moleculares se destacam, pois seus portadores de carga tendem a apresentar boa mobilidade [3].

### 2.2.1 Dispositivos Orgânicos Emissores de Luz (OLEDs)

Os dispositivos orgânicos emissores de luz (OLEDs) surgiram com o objetivo de satisfazer as exigências das novas tecnologias de exibição para eletrônicos e painéis de iluminação. Por serem materiais de alta qualidade que cumprem com as exigências industriais e ambientais do momento, são considerados como a tecnologia mais promissora de exibição e iluminação da próxima geração. Possuem vantagens únicas como baixo impacto ambiental, leveza, alto brilho, ângulo de visão amplo, baixo consumo de energia, grande região de cores, tempo de resposta rápido e flexibilidade [41], [42].

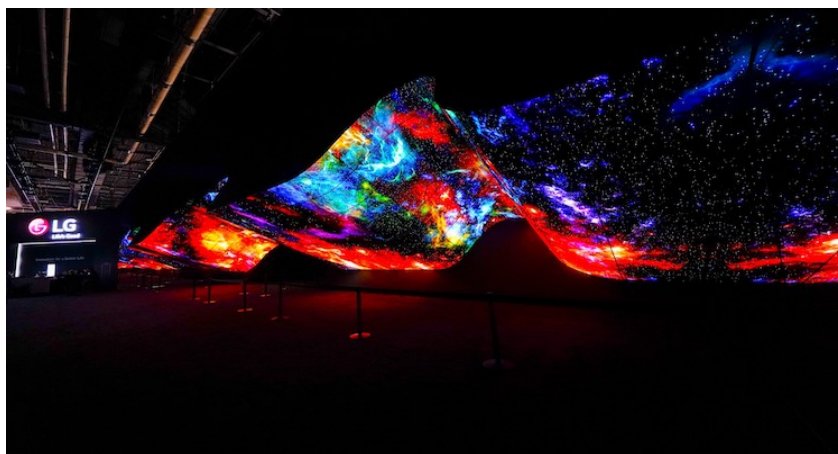


Figura 1: Dispositivo orgânico emissor de luz LG, construído com uma série de monitores comerciais flexíveis (128 convexas e côncavas e 72 planas).

Os OLEDs baseados em substratos flexíveis permitem que o dispositivo seja enrolado, dobrado ou até mesmo esticado, tornando-o resistente ao impacto e muito útil em displays

curvos, jornais eletrônicos e painéis de iluminação conceituais, como ilustrado na Figura 1 [43], [44], [45]. Em relação ao processo de montagem, é interessante citar que existem diversas formas de montar um OLED, isso depende da finalidade que terá o material [41]. O modelo esquemático da Figura 2 [28] mostra a ideia principal por traz da estrutura de um OLED.

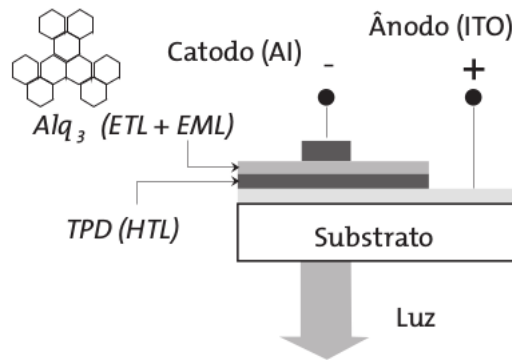


Figura 2: Modelo esquemático de um diodo emissor de luz (OLED).

Esses dispositivos são fabricados sobre um substrato, onde é depositado um filme orgânico fino entre dois eletrodos, um semitransparente e outro reflexivo. Para entender completamente o funcionamento da configuração OLED, o problema é normalmente dividido em três partes: injeção, transporte e recombinação de carga. Inicialmente uma voltagem é aplicada; o eletrodo injeta elétrons e o outro insere os buracos no filme. Logo depois, a rede relaxa, elétrons e lacunas convertem-se em, pólarons, bipólarons ou éxcitons devido ao forte acoplamento elétron-rede em materiais orgânicos. Por fim, os portadores de carga se recombinam e a luz é emitida [41], [46].

De modo geral, é preciso ter cuidado para garantir que os buracos e os elétrons se encontrem na zona de recombinação já que normalmente elas têm velocidades diferentes (buracos são tipicamente mais rápidos), esse problema pode ser controlado por meio de camadas de materiais 'amortecedores' no OLED. Portanto, o design básico da estrutura OLED é um equilíbrio dessas três camadas. Se outras cores forem desejadas, o emissor pode ser acoplado a múltiplos emissores e a estrutura se torna mais complicada [47].

O processo de injeção é descrito esquematicamente na Figura 3 [41]. Existem dois canais de recombinação: um radioativo e um não-radioativo. Para OLEDs eficientes, o canal radioativo deve ser mais pronunciado. A recombinação não-radioativa gera calor e reduz a vida útil do dispositivo [41]. Desde o surgimento dessa tecnologia inovadora, os estudos nunca pararam, pois o objetivo é contribuir com melhorias de processamento, flexibilidade, eficiência, bem como aumentar o tempo de vida, melhorar o controle de cores e reduzir o custo de produção por meio de técnicas eficientes de fabricação [48].

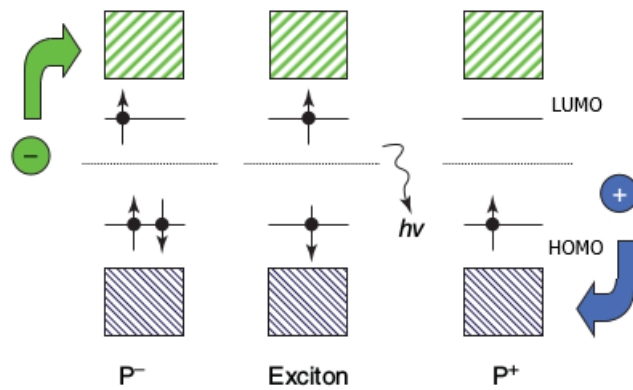


Figura 3: Injeção de cargas positivas e negativas. Esse processo resulta em pólarons carregados. Os estados polarônicos abrangem os níveis HOMO (do inglês, Highest Occupied Molecular Orbital) e LUMO (do inglês Lowest Unoccupied Molecular Orbital) do material.

### 2.2.2 Células Solares Orgânicas (OSCs)

Os fotovoltaicos orgânicos (OPVs) ou células solares orgânicas, OSCs (do inglês, Organic Solar Cells) são uma excelente alternativa de energia limpa para sociedade que cresce rapidamente e utiliza grande quantidade de energia de impacto negativo para o meio ambiente [49], [50]. Essa forma de energia renovável utiliza nanomateriais para coletar radiação solar e transformar em corrente elétrica. Sendo o sol a fonte natural mais abundante e sustentável de energia disponível, essa seria uma excelente alternativa as formas convencionais de gerar eletricidade [51]. Existem diversos materiais para construção de uma OPV, para compreender o funcionamento e as camadas de formação desse material, a escolha remete ao modelo abaixo [52].

O mecanismo de funcionamento desse dispositivo consiste em processos de transferência eletrônica entre uma espécie doadora e outra aceitadora de elétrons. As espécies são ajustadas a um filme fino compreendido entre dois eletrodos, cátodo e ânodo, de modo que a luz é absorvida pelo material em forma de fótons [53], como mostra a Figura 4 [54], [55]. Como representado na Figura 5 [49], a absorção de energia luminosa leva

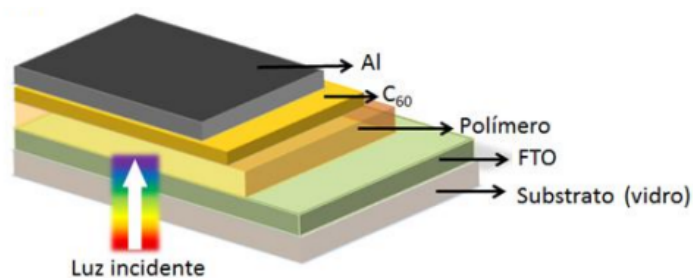


Figura 4: Estrutura de uma célula solar orgânica.

à formação de éxcitons (uma quase-partícula formada por um par elétron-buraco). O

doador é o material que absorve os fótons e gera os éxcitons. O aceitador é um material de alta afinidade eletrônica. A diferença entre afinidades eletrônicas do doador e aceitador propicia um potencial elétrico suficientemente grande para promover a separação de cargas na interface entre os dois materiais e assim gerar corrente elétrica [53], [56].

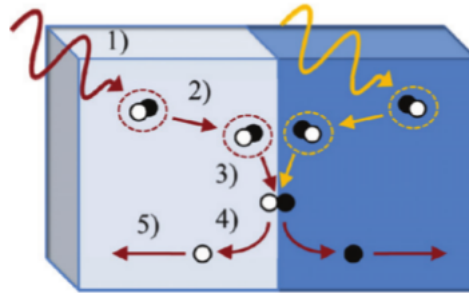


Figura 5: Esquema do processo de geração de carga em OPVs: (1) absorção de fótons, (2) difusão de éxcitons, (3) transferência de carga, (4) dissociação de carga, (5) coleta de carga.

Os OPVs despertam interesse científico e econômico, especialmente pelos avanços que vem mostrando em relação ao tópico eficiência de conversão de energia. Isto só foi possível por meio da introdução de novos materiais e melhoria da engenharia e estrutura dos materiais [56], [57]. A eficiência destes dispositivos orgânicos de filme fino ainda não alcançou os seus semelhantes inorgânicos, mas a perspectiva de produção barata empregando, por exemplo, processos de rolo-a-rolo, além de inúmeras vantagens, citadas logo abaixo, impulsionarão o desenvolvimento de dispositivos fotovoltaicos orgânicos [40], [58].

A vida útil deste dispositivo é algo muito importante, mas por ser uma tecnologia baseada em materiais orgânicos sofre com os efeitos da fotodegradação e dos agentes oxidantes mais rapidamente, como solução para melhorar sua durabilidade são testadas técnicas de encapsulamento, que são uma forma de vedação a agentes externos [52]. Por serem feitas de materiais orgânicos, são ultrafinas e flexíveis, portanto, se adequam bem a várias superfícies como paredes, janelas e telhados [49], [59]. Além de muito fáceis de incorporar na arquitetura já que podem ser feitas de diferentes cores, como representado na Figura 6 [60].

Os OPVs são comparados as células solares tradicionais de silício, que atualmente são maioria no mercado, mas possuem inúmeras vantagens como: menor custo de fabricação, menor peso, dependem menos da exposição ao sol, pois até mesmo em ambientes internos com baixa luminosidade é possível gerar energia, em apenas dois meses compensam os poluentes emitidos na sua produção, para os painéis de silício esse tempo é de 12 anos. Os OPVs também dependem menos do ângulo de incidência dos raios solares e por isso conseguem aproveitar a luz solar por mais tempo. Em um lugar muito quente a

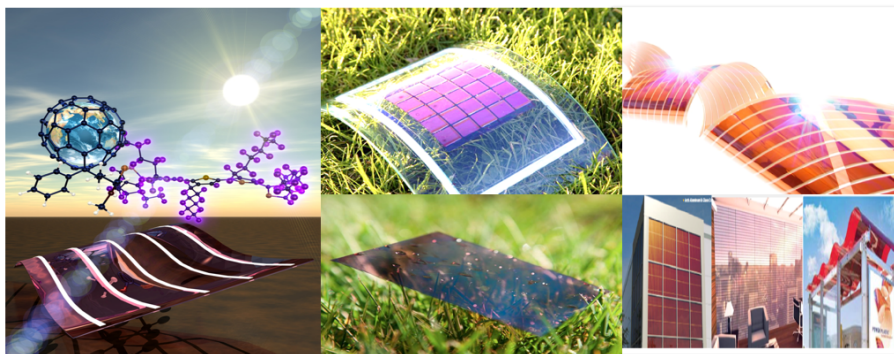


Figura 6: Exemplos de células solares orgânicas.

eficiência não será alterada, já que possui boa capacidade de absorção de raios ultravioleta e infravermelhos [52]. Até o momento, OPVs são tão eficientes e duradouras quanto as células solares convencionais de silício. Mas os esforços para otimizar essa tecnologia não param, já que o conjunto de ótimas características do OPV, torna essa tecnologia promissora adequada para a produção de energia limpa.

## 2.3 Pentatienoaceno

Os cristais moleculares são materiais quase cristalinos formados por células unitárias que são compostas por moléculas inteiras, idênticas, empilhadas regularmente e mantidas juntas por interações moleculares [36]. Muitas propriedades interessantes dos cristais moleculares orgânicos estão relacionadas as interações moleculares. Dentro de uma célula unitária, fortes interações covalentes tornam o sistema estável. Entre as células as interações fracas, como a de Van der Waals, fornecem flexibilidade ao material. Esses cristais moleculares fazem parte da classe de semicondutores orgânicos que apresentam dois modos vibracionais, um intramolecular e o outro intermolecular [3], [61], [62], [63].

Dentre os materiais específicos de características promissoras que fazem parte do grupo dos cristais moleculares, temos o 5TA [10]. Esse material, conforme a Figura 7 [64], combina a forma molecular do pentaceno, um bom semicondutor e cristal molecular, com o monômero do tiofeno. Isso leva o material a ter geometria e orientação de empacotamento favoráveis. Além do bom grau de simetria, ele possui boa estabilidade para solubilizar substituintes [65].

De acordo com a literatura, um dos fatores que leva o 5TA a apresentar uma estabilidade maior é o bandgap de  $3,2eV$ , o que significa valor superior a diversos cristais, como por exemplo, o pentaceno que apresenta um gap  $1,85eV$  [66]. O 5TA foi inicialmente aplicado em OFETs por Xiao et al em 2005. Em um estudo feito com cristais moleculares foi observado que a melhor mobilidade para OFETs alcançada foi com o 5TA:  $0,045\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{S}^{-1}$  [13].



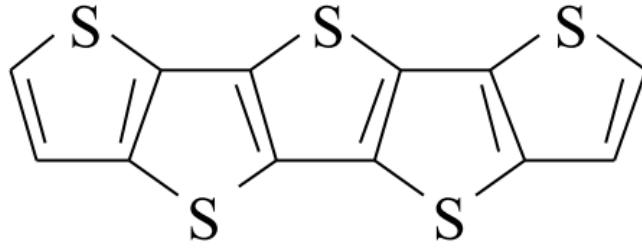


Figura 7: Estrutura química do pentatienoaceno.

O cristal molecular 5TA escolhido para este trabalho faz parte da família dos oligotienoacenos, que são famosos por possuírem estruturas cristalinas bem definidas e constituírem a lista dos semicondutores orgânicos com bom interesse no momento [10], [67]. Os oligotienoacenos são moléculas formadas pela fusão de anéis de tiofeno e apresentam boa eficiência no transporte de elétrons e buracos [10]. Por isso, são constantemente usados como camada ativa em dispositivos eletrônicos orgânicos, especialmente em transistores de efeito de campo orgânico (OFETs) [68].

Como os oligômeros são frequentemente procurados para fabricação de aparelhos orgânicos, a ideia das pesquisas nessa área é continuar buscando por técnicas e teorias que impulsionem os dispositivos baseados em pequenas moléculas para uma ampla aplicação em eletrônicos de baixo custo [10]. Apesar desses materiais apresentarem interessantes características, ainda não existem conhecimentos suficientes sobre as propriedades estacionárias e dinâmicas dos seus portadores de carga.

Os estudos sobre transporte de carga em cristais moleculares está em alta, já que o principal desafio das pesquisas é melhorar o desempenho dos dispositivos eletrônicos [14], [69], [70]. De acordo com a perspectiva dos pesquisadores os cristais moleculares exibem um gap de energia comparável aos semicondutores inorgânicos [71], [72], [73].

Os cristais orgânicos também despertam a atenção dos pesquisadores, por terem uma estrutura de ordem periódica, com longo alcance, livre de limites residuais e armadilhas, com defeitos mínimos, além disso são baratos e flexíveis [36], [51], [74]. Com essas qualidades é possível observar uma ferramenta poderosa de propriedades particulares e de grande potencial para gerar dispositivos de alto desempenho baseados em semicondutores orgânicos como OLEDs, OFETs e OPVs.

## 2.4 Pólaron

As quase-partículas são definidas como a união de excitações coletivas que se comportam como uma única partícula. Uma quase-partícula de acordo com a definição formal da física da matéria condensada, seria: “uma excitação de baixa energia de um sistema, possuindo um conjunto de números quânticos e/ou valores de expectativa bem

definidos de certos operadores (carga, momento angular, energia) muitas vezes associada a partículas isoladas.” [75].

Um exemplo particular de quase-partícula são os pólarons. As primeiras ideias relacionadas a existência do conceito pólaron surgiram em 1933, proposta por Lev Landau [76]. Ele propôs que um elétron se movendo livremente em um cristal iônico poderia ser aprisionado por meio da interação com fônons ópticos na rede. O que mais despertou interesse foram os defeitos gerados na rede. Em 1948, Landau e Pekar reuniram teorias que consolidaram o pólaron como um portador de carga em sólidos [41]. Além disso, concluíram que essa quase-partícula também era o portador de carga em redes iônicas de cristais. Outro ponto interessante desse período aconteceu em 1937, quando Herbert Fröhlich propôs um estudo quantitativo do espalhamento do elétron em cristais iônicos. Para isso, ele sugeriu a ideia do Hamiltoniano, de grande relevância para este trabalho [76], [77].

Esse Hamiltoniano tornou-se padrão na literatura para descrever a interação entre um transportador de carga (elétron, exciton ou buraco) e o fônon [78]. Um fônon é uma onda sonora quantizada, um modo vibracional coletivo de um sólido ou líquido [79]. Em um cristal, fônons não são partículas livres, eles são ligados ao cristal e são fortemente influenciados pela sua estrutura. Os fônons geram vibrações e distorções de rede [41]. Representando assim os modos vibracionais em estruturas cristalinas [80].

Nas definições atuais, pólaron é uma quase-partícula formada por excesso de carga juntamente com sua deformação de rede autoinduzida em um semicondutor. Ou seja, excitações coletivas que causam deformação da rede na presença de carga [76], [81]. A Figura 8 [82] representa a interação do elétron com a rede do cristal deslocada.

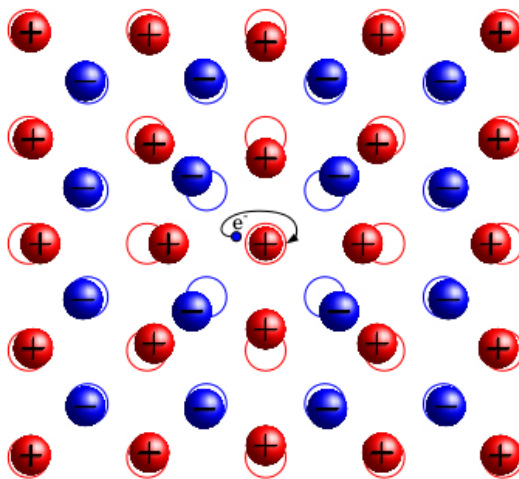


Figura 8: Representação de uma rede cristalina com adição de um elétron no material, causando a deformação da rede associada a carga adicional.

Ao falar sobre esse portador de carga é relevante definir duas classes: o pólaron estendido (pólaron grande), também conhecida como pólaron de Fröhlich, e o pólaron

concentrado (pólaron pequeno) também chamado de pólaron de Yamasita-Kurosawa e Holstein [83], [84]. O pólaron estendido a localização da quase-partícula é grande em relação aos parâmetros da rede. Sendo o contrário para o pólaron concentrado, onde a quase-partícula é da ordem do parâmetro de rede [76]. Por isso, o pólaron estendido é diferente do pólaron concentrado, já que o ultimo surge devido as forças de curto alcance, portanto, em muitos casos a polarização da rede será localizada basicamente em uma célula unitária [78].

Por meio do conceito de pólaron é possível observar as propriedades dos semicondutores orgânicos como os cristais moleculares [83], [85], [86]. Por consequência, esse conceito é essencial para esta pesquisa, já que está intimamente ligado ao transporte de carga e as propriedades de dispositivos orgânicos.

### 3 METODOLOGIA

O modelo semiclássico de Holstein-Peierls é aplicado a estudos de cristais moleculares em relação a duas formas de acoplamento elétron-fônon: o acoplamento intramolecular local (Holstein) que envolve a modulação da energia de vibração associada aos átomos carbono ligados covalentemente. Já o acoplamento intermolecular não local (Peierls) descreve a modulação da integral de transferência, provocada pela quase-partícula e a energia de vibração das moléculas [27], [87], [88]. Portanto, é a ferramenta escolhida aqui para caracterizar as propriedades estacionárias e dinâmicas do pólaron em cristais de 5TA.

#### 3.1 Modelo de Sistema e Dinâmica do Pólaron

Para Emin e Holstein as características da interação elétron-rede e a dimensionalidade do sistema são dois pontos fundamentais para caracterizar o pólaron [14]. A diferença do sistema unidimensional ( $x$ ) para o bidimensional ( $xy$ ) reside no fato do sistema  $1D$  ser um caso particular onde  $y = 1$ . A Figura 9 representa um sistema bidimensional de 5TA. Como representado na Figura 9 [89], a ideia é analisar o sistema como uma matriz molecular, onde cada sítio representa uma molécula de 5TA. As setas representam o deslocamento de uma molécula em relação a outra ( $v$ ). Esse sistema ilustra as distorções e deslocamentos intramoleculares e intermoleculares. As esferas representam átomos, sendo as amarelas de enxofre, as cinzas de carbono e as brancas de hidrogênio. A localização é definida pelos índices  $(i, j)$ , onde  $i$  representa a linha e  $j$  a coluna da rede cristalina.  $u_{i,j}$  representa o grau de deformação intramolecular.

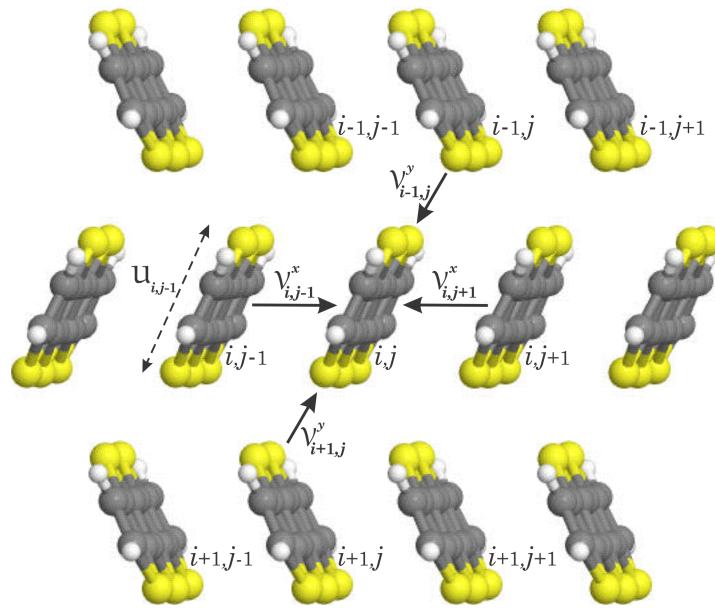


Figura 9: Representação esquemática do arranjo herringbone de um cristal de pentatienoaceno.

Um aspecto importante sobre os cristais moleculares de 5TA é a sobreposição relativamente forte no plano molecular e mais fraca perpendicularmente a esses planos, o que caracteriza sua anisotropia pronunciada [10]. Quando o sistema está sobre a presença de carga as moléculas são comprimidas onde o excesso de carga se encontra. A polarização da rede nesse local leva ao deslocamento das moléculas vizinhas. Referente ao comportamento dinâmico do sistema, após a passagem do pólaron por um determinado sítio da rede as moléculas voltam para suas posições de equilíbrio [82].

Quando o pólaron está em movimento, o sistema se comporta da seguinte maneira: se o pólaron encontra-se no sítio  $(i, j)$ , movendo-se na direção  $x$ , o comprimento de ligação das moléculas  $(i, j)$  e  $(i, j + 1)$  será contraído, enquanto que o comprimento de ligação entre os sítios  $(i, j)$  e  $(i, j - 1)$  será expandido. Quando o pólaron passa do sítio  $(i, j + 1)$  para o sítio  $(i, j + 2)$  o mesmo processo irá se repetir sucessivamente de acordo com a direção do transporte fazendo com que os comprimentos de ligações se alterem mostrando um comportamento oscilatório.

Neste trabalho, cada sítio da rede possui três graus de liberdade vibracionais um intramolecular representado por  $u_{i,j}$ , que está ligado ao sistema eletrônico pelo acoplamento elétron-fônon intramolecular (parâmetro de Holstein)  $\alpha_1$ , os outros dois  $v_{i,j}^x$  e  $v_{i,j}^y$  representam os deslocamentos intermoleculares relativos de uma molécula a partir sua posição de equilíbrio nas direções  $x$  e  $y$ , respectivamente. Esses deslocamentos são ligados ao sistema eletrônico pelo acoplamento elétron-fônon intermolecular (parâmetro de Peierls)  $\alpha_2$ . As integrais de transferência  $J_{i,j}^x$  e  $J_{i,j}^y$  são a amplitude de probabilidade de um elétron (buraco) sair do sítio atual e ir para um sítio vizinho no instante de tempo subsequente. Esses parâmetros são responsáveis pelo início das interações intermoleculares entre duas moléculas vizinhas [62], [71], [90], [91].

Na Figura 9 acontecem distorções relacionadas ao comportamento do pólaron. Devido ao excesso de carga ocorrem compressões das moléculas e o deslocamento intramolecular assume valor negativo. As distorções intermoleculares realizam contrações (valores negativos) para os deslocamentos intermoleculares vizinhos a molécula central, onde o pólaron está inicialmente localizado, logo depois acontecem as expansões (valores positivos) [14], [15].

Com base na representação do sistema discutida acima, o Hamiltoniano modelo deste trabalho tem o seguinte formato:

$$H_1 = H_{e,1} + H_{e,2} + H_{1,1} + H_{1,2}, \quad (3.1)$$

onde o Hamiltoniano eletrônico intramolecular  $H_{e,1}$  e intermolecular  $H_{e,2}$  podem ser escritos como:

$$H_{e,1} = \sum_{i,j} \alpha_1 u_{i,j} \hat{c}_{i,j}^\dagger \hat{c}_{i,j} \quad (3.2)$$

e

$$H_{e,2} = \sum_{i,j} (J_{i,j; i,j+1}^x \hat{c}_{i,j+1}^\dagger \hat{c}_{i,j} + H.C.) + \sum_{i,j} (J_{i,j; i+1,j}^y \hat{c}_{i+1,j}^\dagger \hat{c}_{i,j} + H.C.) \quad (3.3)$$

As Equações (3.4) e (3.5) da integral de transferência na direção  $x$  e  $y$  são ilustradas respectivamente por  $J_{i,j; i,j+1}^x$  e  $J_{i,j; i+1,j}^y$ , em um sistema ordenado, onde os sítios estão igualmente espaçados.

$$J_{i,j; i,j+1}^x = J_0^x - \alpha_2 (v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x) e^{i\gamma\Lambda x(t)} \quad (3.4)$$

e

$$J_{i,j; i+1,j}^y = J_0^y - \alpha_2 (v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y) \quad (3.5)$$

Fazendo a descrição dos termos citados acima, temos que  $\hat{c}^\dagger$  cria e  $\hat{c}$  aniquila um elétron no sítio  $(i, j)$  da matriz molecular.  $\alpha_1$  é o acoplamento elétron-fônon intramolecular, quando aumentado o pólaron torna-se mais localizado.  $\alpha_2$  é o acoplamento intermolecular, quando seu valor é elevado o pólaron fica deslocalizado. H.C. é o hermitiano conjugado. Para o campo elétrico usa-se um potencial vetorial dependente do tempo:  $\Lambda x(t) = -cE_0 t$ , em que  $c$  é a velocidade da luz,  $E_0$  é a intensidade uniforme do campo. O campo elétrico  $\Lambda x(t)$  da Equação (3.4) é considerado constante e influência na localização adicional da carga, causando uma compressão nas distorções da rede associadas ao pólaron, aumentando assim sua estabilidade. Ao considerar forças de campo superiores ao valor crítico do pólaron, a quase-partícula é destruída e a carga se espalha pela rede [82]. O uso do potencial vetor dependente do tempo consiste em uma técnica comum para permitir condições de contorno periódicas para a ação do campo elétrico, onde o exponencial vem do método de substituição de Peierls [26].  $\gamma$  corresponde a seguinte equação  $\gamma = ea/\hbar c$ , com  $e$  sendo o valor absoluto da carga eletrônica e  $a$  uma constante da rede.

Como o modelo semiclássico descreve a contribuição de rede considerando dois osciladores harmônicos separados, um para cada modo vibracional [14], sendo o primeiro intramolecular e o outro intermolecular, tem-se:

$$H_{1,1} = \frac{K_1}{2} \sum_{i,j} (u_{i,j})^2 + \frac{M_1}{2} \sum_{i,j} (\dot{u}_{i,j})^2 \quad (3.6)$$

e

$$H_{1,2} = \frac{K_2}{2} \sum_{i,j} [(v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x)^2 + (v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y)^2] + \frac{M_2}{2} \sum_{i,j} [(\dot{v}_{i,j}^x)^2 + (\dot{v}_{i,j}^y)^2] . \quad (3.7)$$

Para as Equações (3.6) e (3.7),  $K_1$  e  $K_2$  correspondem as constantes de forças,  $M_1$  e  $M_2$  representam as massas dos osciladores harmônicos, respectivamente. O índice 1 significa modo vibracional intramolecular e o 2 representa os termos intermoleculares.

As Equações (3.4) e (3.5) formam base do Hamiltoniano Su-Schrieffer-Heeger (SSH) que descreve as interações elétron-fônon e consideram as consequências do relaxamento da rede [92], [93]. O termo  $J_0$  representa a integral de transferência para um sistema onde os sítios estão igualmente espaçados. Além disso, esse termo associa os estados eletrônicos à geometria molecular, estabelecendo a interação elétron-fônon. O segundo termo fornece a correção de primeira ordem da integral de transferência.

Agora, referente às vibrações intra e intermolecular da rede, temos as Equações (3.6) e (3.7). O termo  $K$ , “constante de força”, presente em ambas as equações é responsável pelo aumento da energia potencial que vem da consequência dos deslocamentos intramoleculares das ligações  $\sigma$  uniforme, representada na Equação (3.6), e dos deslocamentos intermoleculares devido as interações de Van der Waals, como mostra a Equação (3.7). Já a segunda contribuição nessas equações é referente a energia cinética das moléculas. Algo importante para ser mencionado é que o SSH e os Hamiltonianos Holstein-Peierls são amplamente utilizados para estudos do pólaron em cristais moleculares [9], [11], [15], [94], [96].

O sistema realiza uma evolução temporal no contexto da dinâmica molecular de Ehrenfest. Por isso, é necessário usar a equação de Schrödinger dependente do tempo, para descrever a dinâmica eletrônica.

$$i\hbar\dot{\psi}(i, j, t) = H_{i,j;i',j'}(t)\psi_{i',j'}(t). \quad (3.8)$$

O tratamento semiclássico é adequado para estudar a dinâmica de grandes pólarons onde a função de onda do pólaron dependente do tempo move-se junto com a carga e a deformação da rede. Na equação (3.8)  $H_{i,j;i',j'}$  corresponde a um termo da matriz Hamiltoniana.  $\psi_{i,j}(t)$  é a função de onda dependente do tempo do sistema bidimensional localizada em  $(i, j)$ . A equação de Schrödinger independente do tempo é utilizada para encontrar a condição inicial (estado fundamental) que é aplicada na equação (3.8) para evolução temporal do sistema. Essa função de onda é uma combinação de todos os orbitais [14].

Ao colocar os estados instantâneos a solução da equação Schrödinger dependente do tempo em cada instante ganha o seguinte formato:

$$\psi(i, j, t + \Delta t) = \sum_l \left[ \sum_{i',j'} \phi_l^*(i', j') \psi(i', j', t) \right] \times e^{\delta} \phi_l(i, j), \quad (3.9)$$

Onde  $\delta = -i\varepsilon_l \Delta t / \hbar$ . Na equação (3.9) as autofunções e os autovalores próprios

instantâneos para a parte eletrônica do Hamiltoniano em um determinado momento  $t$ , são representadas por  $\phi_l(i, j)$  e  $\varepsilon_l$ , respectivamente [11].

As equações de movimento newtonianas para as moléculas na matriz molecular governam os deslocamentos intra e intermoleculares na direção  $x$  e na direção  $y$ , como mostram as Equações (3.10), (3.11) e (3.12) abaixo:

$$F_u \equiv M_1 \ddot{u}_{i,j}(t) = -K_1 u_{i,j}(t) - \frac{\alpha_1}{M_1} \rho_{i,j; i,j}(t) , \quad (3.10)$$

$$F_{v^x} = M_2 \ddot{v}_{i,j}^x(t) = -K_2 (2v_{i,j}^x(t) - v_{i,j+1}^x(t) - v_{i,j-1}^x(t)) \quad (3.11)$$

$$= -\frac{\alpha_2^x}{M_2} e^{-i\gamma A_x(t)} (\rho_{i,j; i,j-1}(t) - \rho_{i,j+1; i,j}(t)) - \frac{\alpha_2^x}{M_2} e^{i\gamma A_x(t)} (\rho_{i,j-1; i,j}(t) - \rho_{i,j; i,j+1}(t)) ,$$

e

$$F_{v^y} = M_2 \ddot{v}_{i,j}^y(t) = -K_2 (2v_{i,j}^y(t) - v_{i+1,j}^y(t) - v_{i-1,j}^y(t)) \quad (3.12)$$

$$= -\frac{\alpha_2^y}{M_2} (\rho_{i,j; i-1,j}(t) - \rho_{i+1,j; i,j}(t)) - \frac{\alpha_2^y}{M_2} (\rho_{i-1,j; i,j}(t) - \rho_{i,j; i+1,j}(t)) .$$

O termo  $\rho_{i,j; i',j'}(t)$  representa a matriz de densidade de elétrons dada por

$$\rho_{i,j; i',j'}(t) = \psi_{i,j}(t) \psi_{i',j'}^*(t) , \quad (3.13)$$

É interessante ressaltar que as equações de movimento de Newton são resolvidas simultaneamente com a equação de Schrödinger dependente do tempo. As equações de Euler-Lagrange, também conhecidas como equações de rede, são integradas ao longo do tempo usando o integrador Brünger-Brooks-Karplus (BBK) [97].

## 3.2 Otimização da Geometria e Estabilidade do Pólaron

Uma das ferramentas de grande importância para a pesquisa realizada aqui é o algoritmo Resilient backPROPagation (RPROP), criado por Riedmiller e Braun é conhecido por ter como principais características rapidez e precisão [95]. Por meio dele, é possível gerar as geometrias iniciais da rede no estado fundamental, que foram utilizados



nos cálculos dinâmicos.

Para este trabalho a energia total do sistema  $E_p^\pm$  é obtida por meio do algoritmo RPROP para um buraco ou elétron adicional. A energia de formação do pólaron  $E_p$  (PFE, do inglês Polaron Formation Energy) é a definição para a energia característica da formação do portador de carga (pólaron). A  $E_p$  é calculada pela diferença entre a energia do estado fundamental neutro do sistema com as moléculas em suas geometrias e posições de equilíbrio na rede e a energia do sistema em sua nova configuração com as moléculas em suas novas geometrias e posições de equilíbrio quando um excesso de carga é introduzido no sistema. A energia do estado fundamental da estrutura neutra é definida por  $\Delta J$ , em que  $J$  é o valor da integral de transferência e  $\Delta$  é a dimensionalidade do sistema [71], [82]. Para um modelo bidimensional tem-se:

$$E_p = 2(J_0^x + J_0^y) - E_p^\pm. \quad (3.14)$$

O acoplamento intramolecular e o intermolecular podem aumentar ou diminuir a energia de formação do pólaron. Portanto, desempenham importante papel na estabilidade desta quase-partícula [98]. A escolha dos parâmetros é uma parte fundamental do trabalho, pois afeta a formação, estabilidade e dinâmica do pólaron.

Os parâmetros utilizados nas simulações, apresentados na Tabela 1, foram usados em outros trabalhos teóricos [10], [16], [17], [18]. Os valores dos parâmetros e das constantes de mola são comuns na literatura para modelar os cristais moleculares.

Tabela 1: Conjunto de parâmetros usados nas simulações para descrever uma rede de 5TA. Os subscritos 1 e 2 referem-se aos modos intramolecular e intermolecular, respectivamente. Nas unidades abaixo, “as” significa attosegundo.

Parâmetro	Símbolo	Valor
Constante da rede	$a$	3.5 Å [17], [10]
Constantes de acoplamento e-ph	$\alpha_1, \alpha_2$	0.0 para 5.0 eV/Å [9]
Força de campo elétrico	$E_0$	0.2 para 3.2 mV/Å [20]
Integral de transferência (eixo-x)	$J_0^x$	173.0 meV [16], [18], [10]
Integral de transferência (eixo-y)	$J_0^y$	2.0 meV [16], [18], [10]
Constante de amortecimento	$K_1$	14.0 eV/Å <sup>2</sup> [9]
Constante de amortecimento	$K_2$	0.9 eV/Å <sup>2</sup> [9]
Massa do oscilador	$M_1$	$3.2 \times 10^{10}$ eV(as/Å) <sup>2</sup>
Massa do oscilador	$M_2$	$6.4 \times 10^{10}$ eV(as/Å) <sup>2</sup>

As forças das constantes do acoplamento elétron-fônon variam dentro do intervalo proposto na Tabela 1. Além disso, uma análise importante a ser feita é o impacto dessas forças na formação e transporte de pólarons em cristais de 5TA. O campo elétrico está dentro do padrão usado para medições de mobilidade no tempo de voo em semicondutores

orgânicos. As integrais de transferência e o parâmetro da rede foram obtidos em cálculos da teoria funcional da densidade [10].

Uma medida importante para esse trabalho é a razão de participação inversa (IPR), equação (3.15). Já que, por meio dela é possível medir a localização do pólaron e discutir as propriedades do estado fundamental quando a quase-partícula é formada.

$$\text{IPR} = \frac{\sum_{i,j} |\rho_{i,j}|^4}{\left(\sum_{i,j} |\rho_{i,j}|^2\right)^2} \quad (3.15)$$

Partindo dessa informação, considera-se que para valores de IPR maiores que 0,8 a carga está localizada quase inteiramente em uma única molécula, esse comportamento é relacionado a presença de uma quase-partícula denominada pólaron pequeno. Para IPR menores que 0,3 a carga molecular está distribuída aproximadamente por toda a rede, como consequência, não existem condições favoráveis de localização de carga. Por isso, pólarons estáveis não podem ser formados. Aqui, o valor de IPR mais desejado encontra-se entre 0,3 e 0,8, pois para esse intervalo existem as soluções de pólarons grande, com quase-partículas mais relevantes para o transporte de carga [99].

## 4 RESULTADOS

Essa seção apresenta os resultados obtidos para o transporte de carga em cristais de 5TA, por meio de simulações que representam o comportamento estacionário e dinâmico (na presença de campo elétrico externo) do pólaron.

### 4.1 Estabilidade de Pólarons em Cristais de 5TA

Para esse trabalho a energia de formação do pólaron encontrada foi de aproximadamente  $45\text{ meV}$ , que está de acordo com os valores obtidos para a classe de cristais moleculares orgânicos. Esse dado também indica que os parâmetros escolhidos para o trabalho realizado aqui estão corretos para descrever as propriedades do pólaron para cristais de 5TA.

Por meio dos dados relacionadas ao IPR é possível caracterizar a Figura 10 responsável por mostrar nos cristais de 5TA o impacto da relação entre os acoplamentos elétron-fônon locais e não locais na estabilidade dos pólarons. Ao observar a imagem nota-se quatro regiões com cores e características distintas, que representam diferentes soluções do estado fundamental do pólaron.

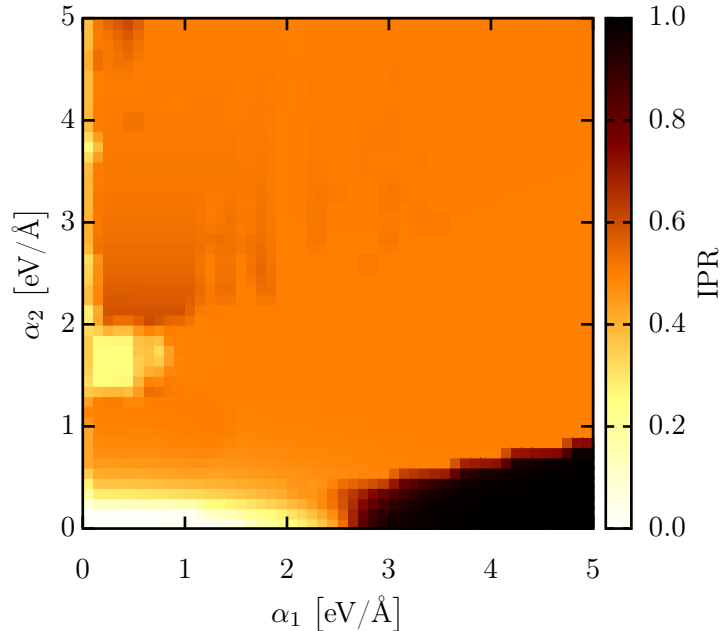


Figura 10: Razão de participação inversa (IPR) em função do acoplamento elétron-fônon intramolecular e intermolecular.

A região branca apresenta pequenos valores para o acoplamento elétron-fônon intramolecular ( $\alpha_1$ ) e intermolecular ( $\alpha_2$ ), conseqüentemente a carga não se acopla a rede devido aos baixos valores de IPR, próximos de zero, o que configura uma solução de

elétron livre. Por isso, não há formação de pólarons, já que para esse tipo de acoplamento elétron-fônon a carga interage fracamente com a rede, então, a partícula move-se de forma quase livre pelo sistema.

A região amarela corresponde a medidas de IPR entre 0,2 e 0,4, com valores de  $\alpha_1$  e  $\alpha_2$  também pequenos variando no intervalo  $1,5 - 2,0 \text{ eV}/\text{Å}$ . Nessa área, as soluções de pólarons são metaestáveis, pois existe uma estrutura polarônica no local, ou seja, há concentração de carga e deformação de rede, mas ela não é estável dinamicamente. Na presença de um campo elétrico externo, por exemplo, esse tipo de quase-partícula não realiza movimento. Portanto, é irrelevante para essa pesquisa, cujo estudo busca descrever o transporte de carga em cristais de 5TA.

A área preta possui IPR alto, aproximadamente 1, o acoplamento elétron-fônon intramolecular é muito forte, maior que  $2,5 \text{ eV}/\text{Å}$ , e o intermolecular é muito fraco, menor que  $2,0 \text{ eV}/\text{Å}$ . Com isso a carga adicional prende-se fortemente a uma única unidade molecular, caracterizando uma solução de pequeno pólon, também conhecida como Holstein-Pólon.

Levando em consideração o estudo de transporte de carga por meio do método de Holstein-Peierls, a área laranja é a de maior interesse para este trabalho. Conhecida como pólon estendido (lar dipolon), com valores de IPR entre 0,3 e 0,8 é uma região dinamicamente estável onde a maior parte da carga é distribuída em uma unidade central e o restante nas vizinhas mais próximas, com contribuições locais e não-locais consideráveis para a localização de carga que dá origem a grandes soluções de pólon. Como os cristais de 5TA possuem alto grau de anisotropia, parte importante da carga é distribuída em apenas uma linha molecular seguindo a direção de parâmetro mais alto.

#### 4.1.1 Estabilidade de Pólarons em Cristais 1D de 5TA

Dentre as inúmeras observações feitas, analisar a configuração geométrica do pólon é muito importante já que dados relevantes são obtidos para caracterizar o transporte de carga em 5TA. As informações elencadas na Figura 11 diz respeito a uma rede de 5TA com uma carga adicional. Nesta figura, a curva preta representa a localização da carga molecular e a curva vermelha os deslocamentos intramoleculares. Conclui-se que existe uma interação mútua entre carga e rede, o que gera distorções locais na rede onde o excesso de carga é maior. A carga foi distribuída para algumas moléculas, mas em especial para a molécula localizada no sítio 10, que aprisiona aproximadamente 0,5 e da carga, o restante foi compartilhado por duas moléculas adjacentes que dividem a mesma quantidade da carga restante. Como consequência das interações elétron-rede intramoleculares, as moléculas se comprimem na presença da carga. Temos, então, um pólon estável.

A Figura 12 apresenta a configuração geométrica das distorções intermoleculares.

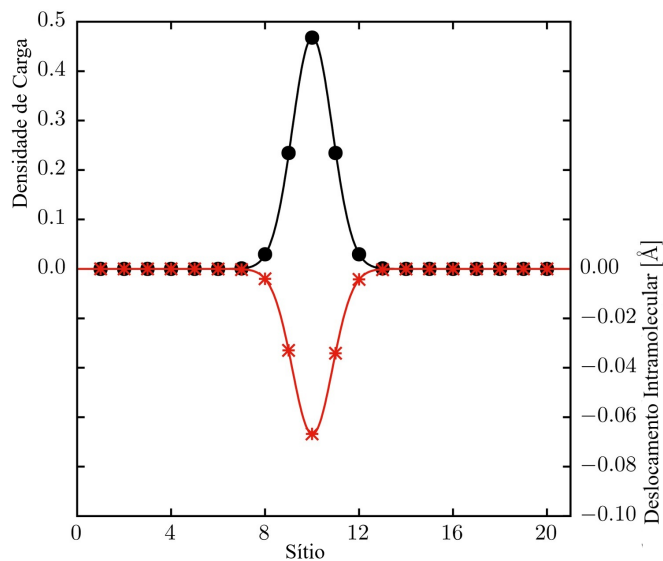


Figura 11: A curva preta representa a densidade de carga molecular e a curva vermelha as distorções da rede intramoleculares.

Devido ao elevado nível de anisotropia dos cristais de 5TA, os deslocamentos não locais estão situados, principalmente, na direção do cristal onde a integral de transferência intermolecular possui maior valor. Partindo dessas informações, pode-se observar para várias linhas do cristal os deslocamentos intermoleculares na direção  $x$ , que tem início na linha 9 e vai até a linha 13, dentro desse intervalo localiza-se o centro do pólaron na linha 11. Então, uma região do cristal é polarizada quando as moléculas que pertencem a décima primeira linha se deslocam da posição de equilíbrio em reação aos estímulos fornecidos pela presença de carga. O que gera deslocamentos relativos tanto a esquerda quanto à direita do centro do pólaron localizado no sítio 210.

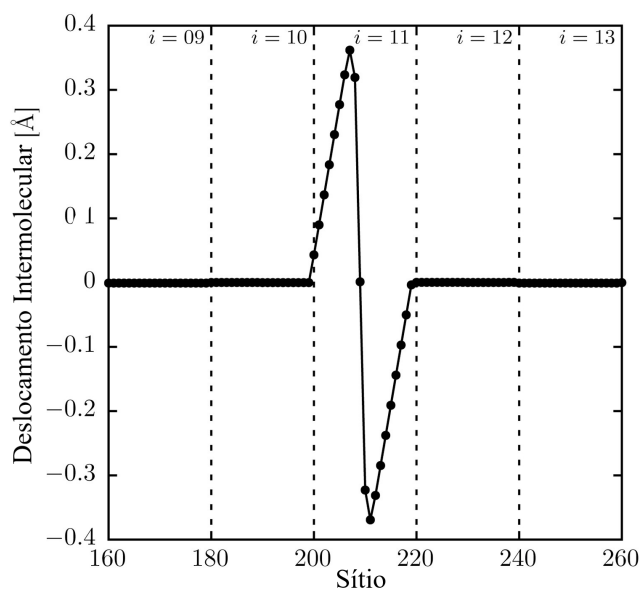


Figura 12: Deslocamentos intermoleculares no eixo  $x$ .

O que leva a tal conclusão é o fato das moléculas, em relação a posição 210, se deslocarem positivamente da sua localização de equilíbrio para a região onde a carga está localizada. De modo simétrico ocorre um deslocamento negativo em direção ao centro do pólaron. O arranjo geométrico da rede com carga adicional, deve obedecer a restrição de deslocamento total fixo, expresso como:  $\sum_{i=1}^{n_x} (v_{i+1,j}^x - v_{i,j}^x)$ . As expansões de ligação intermolecular diminuem de acordo com o termo  $\delta/n_x$ . Em que  $\delta$  consiste no valor do primeiro comprimento de ligação positivo:  $(v_{i+1,j}^x - v_{i,j}^x)$  e  $n_x$  é o número total de moléculas na direção  $x$ .

#### 4.1.2 Estabilidade de Pólarons em Cristais 2D de 5TA

A Figura 13 ilustra a distribuição de carga do pólaron que está localizada particularmente na direção  $x$ . As informações contidas nessa imagem revelam uma grande concentração de carga na molécula central, enquanto o restante da carga está distribuído nas duas vizinhas no eixo  $x$ . Atribuímos a isso o alto grau de anisotropia da rede, isto é,  $J_x > J_y$

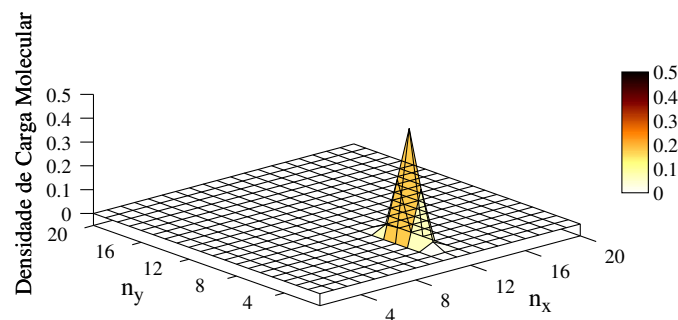


Figura 13: Configuração de carga e rede: distribuição de excesso de carga.

A próxima observação é em relação aos deslocamentos intramoleculares  $u_{i,j}$ . Como representado na Figura 14 as compressões acontecem na parte inferior do gráfico, portanto, são negativas. Elas ocorrem na mesma região onde a carga está localizada. Além disso, as compressões mostram-se mais acentuadas onde a concentração de carga é mais intensa. Portanto, a molécula central tem maior contração e as vizinhas em menor intensidade. Para as demais moléculas  $u_{i,j} = 0$ , o que significa sem carga localizada nessa região.

O comprimento de ligação intermolecular  $(v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x)$ , na direção  $x$ , é representado na Figura 15. Esses comprimentos apresentam valores negativos, devido as contrações do comprimento de ligação. Essas contrações próximas ao pólaron causam expansões nos sítios da rede, caracterizadas como os comprimentos de ligação positivos.

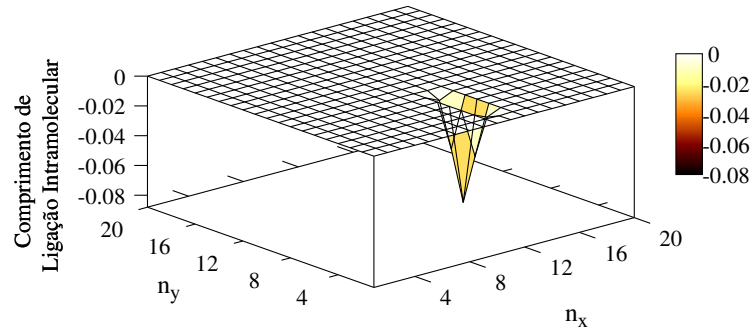


Figura 14: Configuração de carga e rede: deslocamento intramolecular.

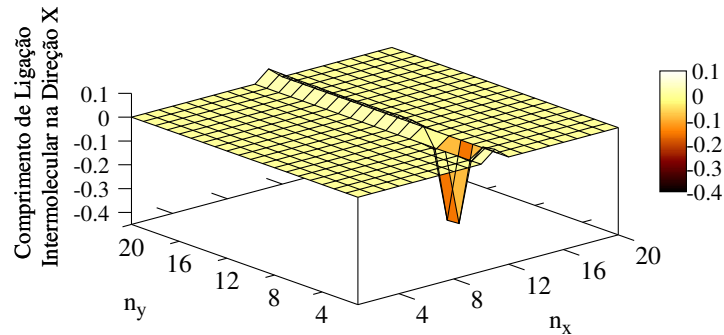


Figura 15: Configuração de carga e rede: deslocamento intermolecular na direção x.

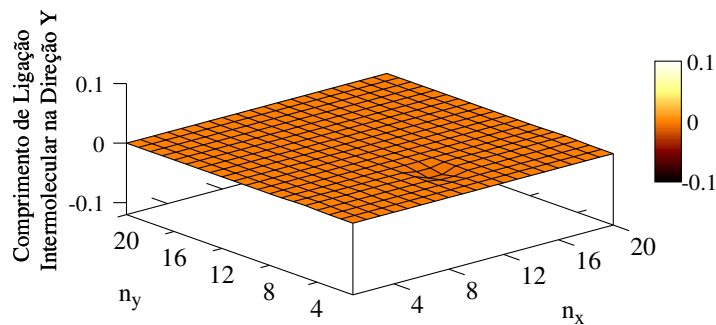


Figura 16: Configuração de carga e rede: deslocamento intermolecular na direção y.

O comprimento de ligação intermolecular também acontece na direção  $y$  ( $v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y$ ), mas para essa situação, como a amplitude da probabilidade de salto do elétron é menor, as deformações do sistema diminuirão correspondentemente, como apresentado na Figura

16. Logo, essa imagem mostra que o mecanismo de transporte da carga tende a ser 1D em cristais moleculares anisotrópicos, como 5TA.

## 4.2 Dinâmica de Pólarons em Cristais de 5TA

A partir deste ponto, a pesquisa trata do comportamento dinâmico do pólaron, realizada na presença de um campo elétrico externo. Lembrando que, devido ao alto grau de anisotropia do 5TA, o transporte de carga é essencialmente unidimensional ocorrendo na direção  $x$ . Uma vez que o *volar* da integral de transferência na direção  $x$  é  $179 \text{ meV}$  enquanto que na direção  $y$  é  $2 \text{ meV}$ , então a probabilidade de ter transporte em  $y$  é muito pequena.

Como ilustrado na Equação (3.4) o campo elétrico externo atua apenas na direção  $x$ . Quando o pólaron se movimenta na matriz molecular ele não consegue saltar para as linhas paralelas. Então, seu transporte acontece dentro da mesma linha onde ele está localizado. Por isso, a equação (4.1) é usada para obter o centro de carga molecular da linha onde o pólaron está localizado. Partindo dessa abordagem, observaremos o transporte do pólaron para diferentes intensidades de campo elétrico externo. A Figura 17 representa a distância em função do tempo para vários regimes de campo elétrico, para o movimento do pólaron.

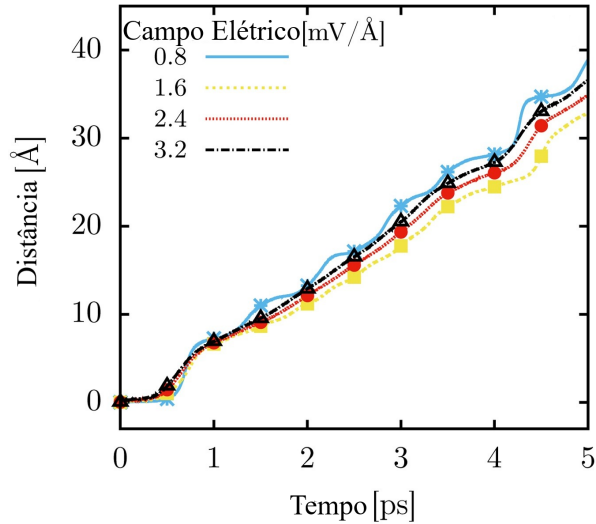


Figura 17: Dinâmica do pólaron para diferentes intensidades de campo elétrico, referente ao centro da carga molecular.

A evolução temporal do centro de carga molecular é representada pela expressão abaixo:

$$\langle x_p(t) \rangle = \frac{n}{2\pi} \arg \left( \sum_{l=1}^n \exp \left( \frac{2\pi i l}{n} \right) \bar{\rho}(t) \right) a . \quad (4.1)$$



Em que  $n$  é o número total de moléculas e  $a$  é a constante da rede. Ao analisar a Figura 17 vemos que o pólaron chega a aproximadamente  $40 \text{ \AA}$  de distância em  $5 \text{ ps}$ , o que leva a velocidade de aproximadamente  $9 \text{ \AA/ps}$ . Para todas as forças de campo, o pólaron se move quase-linearmente, apresentando velocidades de saturação próximas. É interessante mencionar que esses valores de campo estão na faixa numérica geralmente adotada quando se trata de materiais orgânicos. Ao observar o comportamento das curvas amarela, vermelha e preta é possível notar que quanto maior o campo elétrico maior a distância atingida pelo pólaron. Mas, ao analisar a curva azul uma consideração importante é revelada, nessa parte dos resultados essa curva apresenta um padrão inverso, tendo o menor campo elétrico e obtendo maior alcance para o pólaron.

O comportamento inverso da curva azul é entendido melhor ao analisar a Figura 18, onde temos o IPR em função do tempo, que mostra como o pólaron se expande e se contrai. A curva azul não segue o padrão, porque para o modelo de Holstein-Peierls, valores de campos elétricos baixos como é o caso de  $0.8 \text{ mV/\AA}$ , o pólaron perde estabilidade, já que não ganha energia suficiente para realizar um salto rápido. Portanto, o pólaron ganha energia aos poucos da rede e, quando chega o momento de realizar o salto, o movimento acontece de maneira brusca, mas devido ao acoplamento elétron-fônon e outros parâmetros o pólaron continua preso a rede.

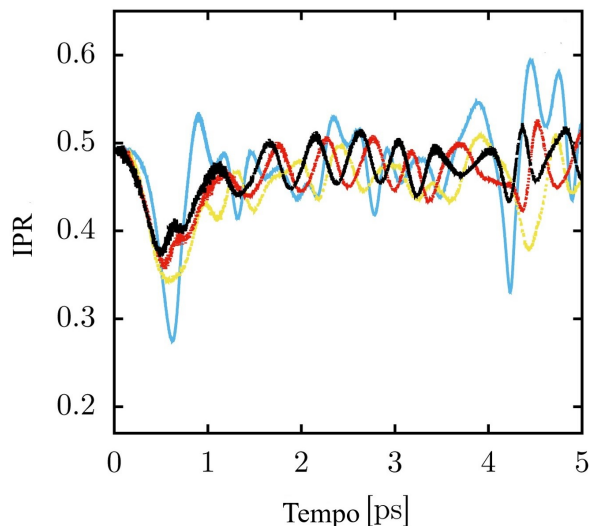


Figura 18: Dinâmica do pólaron para diferentes intensidades de campo elétrico, referente a razão de participação inversa (IPR) em função do tempo.

Na Figura 18 todas as curvas começam no mesmo valor de IPR em 0.5, isso significa que para os primeiros valores de IPR o pólaron está em seu estado fundamental, portanto, traduzem a localização padrão do pólaron na ausência de um campo elétrico externo. Quando o pólaron inicia seu movimento ocorre um processo de tendência oscilatória que se repete até o final da simulação. Primeiramente a carga se concentra em uma molécula central logo depois é compartilhada igualmente entre duas moléculas vizinhas e, então,

move-se para a molécula seguinte e repete o mesmo processo. Em termos de IPR, essa oscilação fica caracterizada da seguinte maneira: inicialmente o valor do IPR diminui para aproximadamente 0,36. Logo depois, a carga flutua e uma grande quantidade dela se volta para o sítio central, aumentando novamente o valor do IPR para aproximadamente 0,5. Esse processo ocorre até o final da simulação. Não existe relação entre o comportamento oscilatório do IPR e a dinâmica do pólaron. Além disso, as oscilações são consequência do mecanismo de transporte do pólaron referente ao modelo de Holstein-Peierls.

Os resultados acima revelam que tanto os deslocamentos intramolecular e intermolecular quanto a densidade de carga possuem uma relação de comportamento com o movimento da carga durante a dinâmica do sistema. Além disso, o modelo realmente exhibe um pólaron móvel com natureza de Holstein-Peierls. Os cálculos foram realizados considerando condições de contorno periódicas, para que qualquer excitação que chegue de um lado da rede também alcance, imediatamente, o outro extremo.

A Figura 19 ilustra a dinâmica do portador de carga nos cristais de 5TA sob influência do campo elétrico externo de  $1,6 \text{ mV}/\text{Å}$ , percorrendo uma distância de  $50 \text{ Å}$  em um tempo de  $5 \text{ ps}$ . É possível notar que, dentro dessa condição, a velocidade de saturação do pólaron é de aproximadamente  $9 \text{ Å}/\text{ps}$ . Por ser um gráfico de distribuição da densidade de carga molecular, temos que cada linha vertical representa uma distância, onde a área azul não possui carga. O transporte é um processo adiabático no qual a carga deixa de estar centrada em uma única molécula e passa a ser compartilhada entre duas moléculas vizinhas e então se move ficando centrada na molécula seguinte.

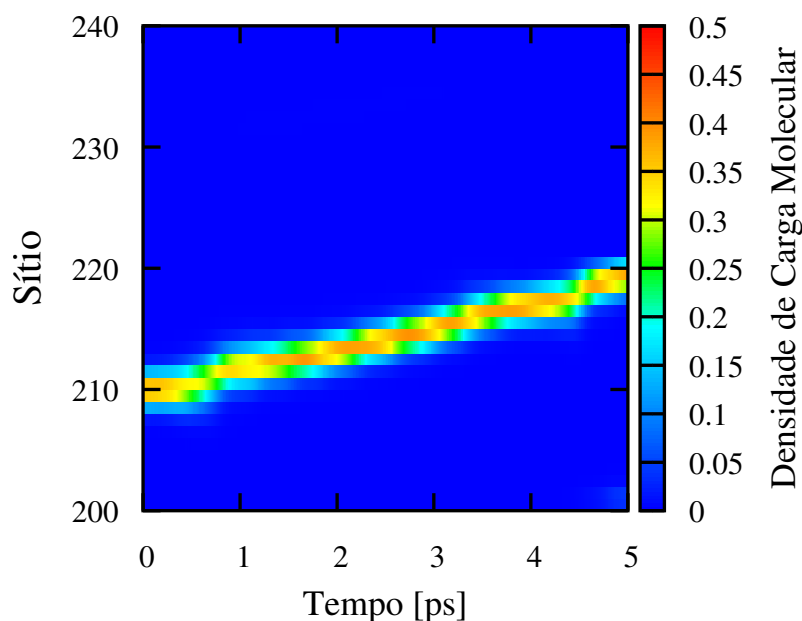


Figura 19: Dinâmica de pólarons: distribuição de excesso de carga.

A Figura 20 ilustra a evolução temporal das distorções intramoleculares. Nota-se que a região com maior densidade também apresenta maiores distorções. O sítio é deformado na presença de carga, mas após sua transferência o sítio volta ao estado de equilíbrio apresentando poucas vibrações. Uma parte da energia potencial é transferida para a vibração intramolecular o que provoca o comportamento oscilatório de  $u_{i,j}$ , com uma frequência  $\omega_1 = \sqrt{K_1/M_1}$  depois que o pólaron é transferido.

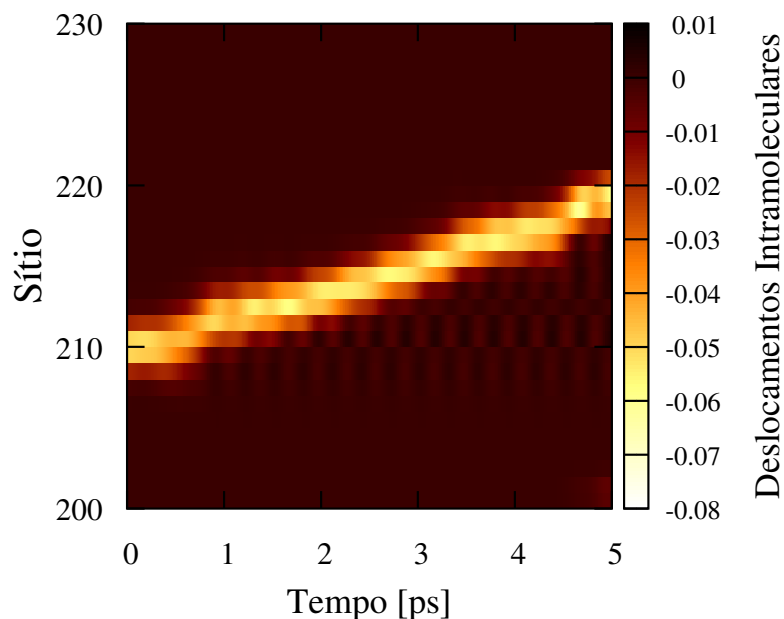


Figura 20: Dinâmica de pólarons: deslocamento intramolecular.

A Figura 21 mostra o comprimento de ligação intermolecular na direção  $x$ ,  $(v_{i,j+1}^x - v_{i,j}^x)$  em função do tempo. Para essa situação, também acontece maior alteração do comprimento de ligação na direção  $x$  onde existe maior concentração de carga molecular. O comprimento de ligação volta a sua posição de equilíbrio após a transferência do pólaron. É importante mencionar que após o pólaron saltar de um sítio para outro na rede, fônons são emitidos para frente e para traz, com o objetivo de conservar a energia potencial do sistema. Os desvios associados ao pólaron correspondem a uma contração da rede.

Na Figura 22, também acontece modificação do comprimento de ligação, mas agora relacionado a direção  $y$ ,  $(v_{i+1,j}^y - v_{i,j}^y)$ . Mesmo apresentando um comprimento menor, se comparado com a imagem anterior que leva em consideração a direção  $x$ , aqui o comprimento de ligação também acompanha a carga molecular, isso ocorre especialmente pela natureza bidimensional do pólaron.

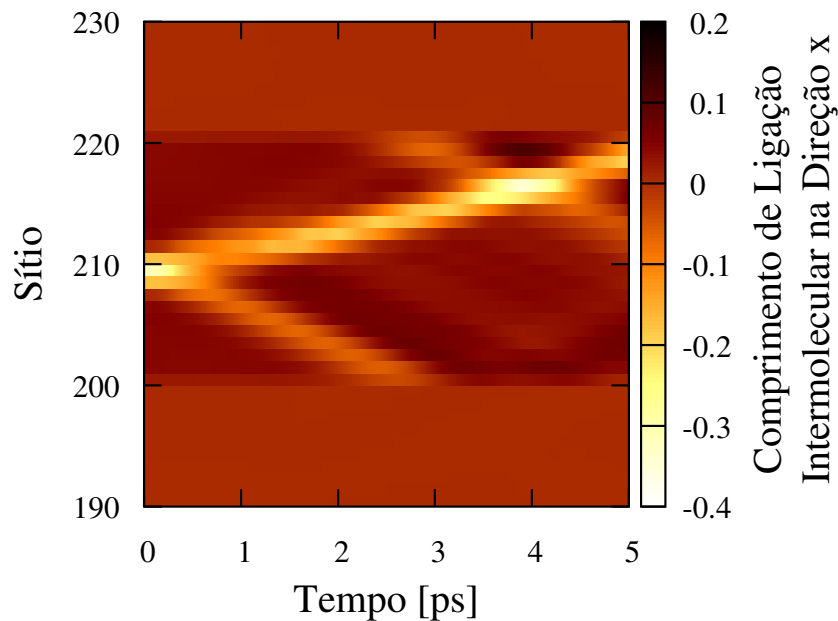


Figura 21: Dinâmica de pólaron: deslocamento intermolecular na direção x.

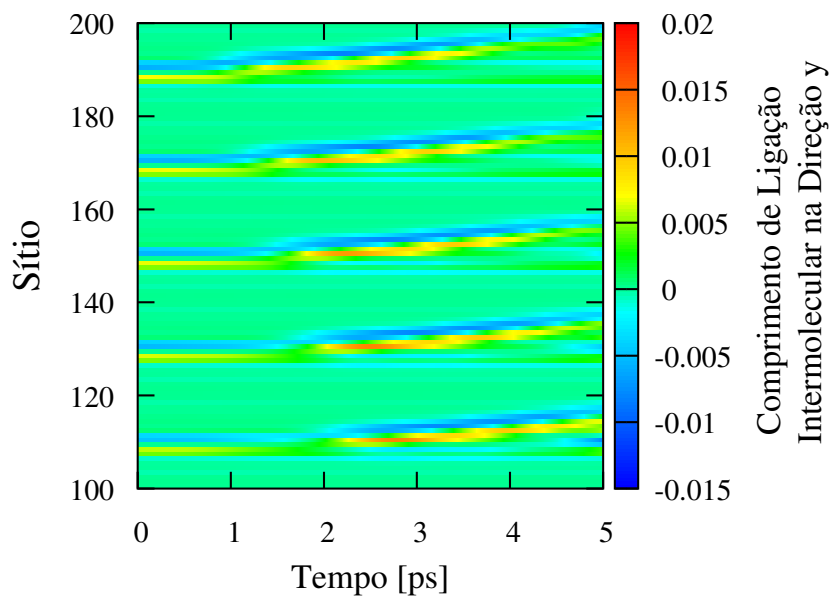


Figura 22: Dinâmica de pólaron: deslocamento intermolecular na direção y.

### 4.3 Solução de Pólaron Metaestável em Cristais de 5TA

Na figura 23, o painel (a) representa a densidade de carga molecular para um pólaron metaestável. Quatro unidades moleculares com suas respectivas deformações de rede são afetadas na presença de carga. Em consonância com o painel (a), o painel (b)

ilustra a dinâmica do pólaron metaestável nas linhas moleculares ( $j = 11$  e  $j = 12$ ) ambas contendo a carga. A carga ocupa os sítios 5 e 6, nas linhas ( $j = 11$  e  $j = 12$ ) até o final da simulação, com duração de  $5ps$  para um campo elétrico de  $3,2mV/\text{\AA}$ .

Por ser um pólaron metaestável, ele possui a “aparência” de um pólaron, mas não apresenta estabilidade quando exposto a campo elétrico externo. Por isso, não ocorre movimento como demonstrado nas simulações. Portanto, esse tipo de quase-partícula não é relevante na descrição do transporte de carga no contexto de cristais de 5TA.

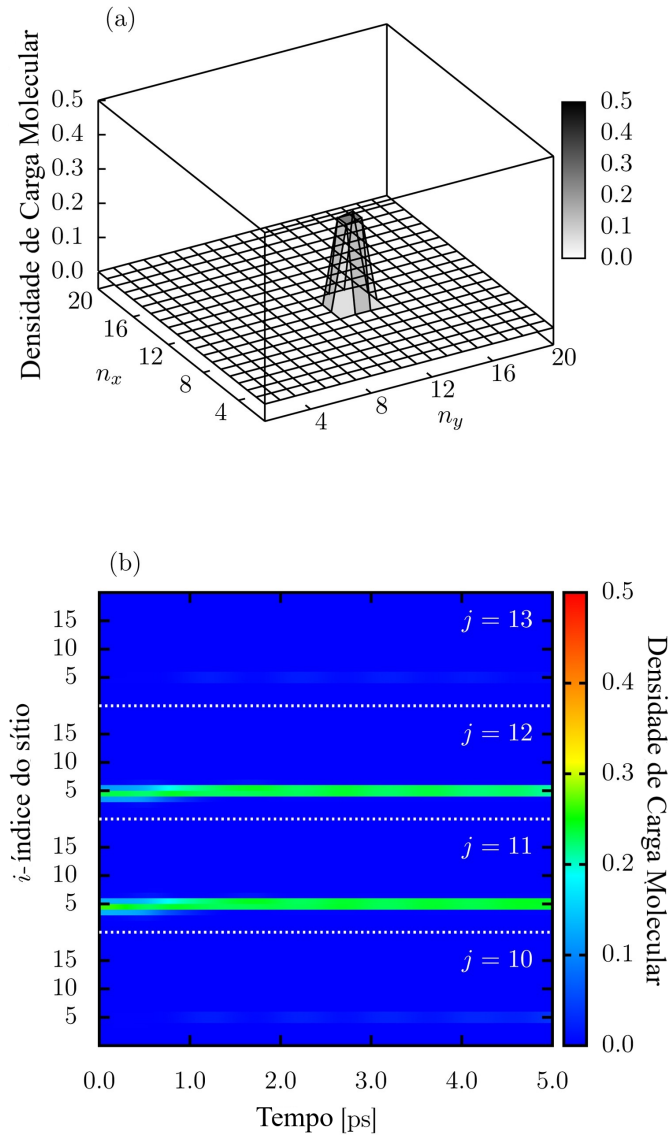


Figura 23: Pólaron metaestável: (a) distribuição da densidade de carga no estado fundamental e (b) evolução temporal da densidade de carga.

## 5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Neste trabalho, utilizamos o modelo de Holstein-Peierls para estudar o transporte de carga em cristais de 5TA. Levando em consideração a influência dos acoplamentos elétrons-fônon local (intramolecular) e não local (intermolecular), estudamos a estabilidade do pólaron e a dinâmica na presença de campo elétrico externo. Fornecemos, portanto, uma análise completa sobre o transporte de carga em cristais de 5TA. Essa abordagem numérica é baseada na definição de um espaço de parâmetros no qual pólarons estáveis podem ser formados. Em relação aos resultados, estes foram divididos em duas partes, estabilidade e dinâmica.

Para a análise da estabilidade do pólaron nos cristais de 5TA, calculamos uma energia de formação na ordem de  $45 \text{ meV}$ . Esse valor está de acordo com o que foi reportado na literatura. Para o comportamento intramolecular para o estado estacionário do pólaron, existe uma correlação entre rede e carga. Então, as maiores distorções ocorrem nas regiões de maior excesso de carga. Em relação ao comportamento intermolecular, os deslocamentos não locais aconteceram em maior intensidade na direção  $x$ , onde a integral de transferência possui maior resistência. Isso acontece devido a anisotropia pronunciada do 5TA. Por meio da razão de participação inversa os estudos de estabilidade mostraram que a região de interesse para a pesquisa é a área de pólaron estendido onde a quase-partícula é estável, com maior distribuição de carga molecular centrada em uma única molécula e o restante distribuída entre as vizinhas mais próximas.

Em relação a dinâmica do pólaron em cristais de 5TA, foi possível observar que o transporte de carga acontece quase que inteiramente de maneira unidimensional, mesmo a rede molecular sendo bidimensional. Isso se deve a anisotropia pronunciada do 5TA. Na dinâmica o deslocamento intramolecular, intermolecular e a densidade de carga são influenciados pelo movimento da carga. Na presença de um campo elétrico, quando a carga está centralizada a razão de participação inversa aumenta e quando a carga se espalha o IPR diminui. Além disso, mostramos que o pólaron metaestável não é útil para o transporte de carga em 5TA.

Os resultados revelam que os parâmetros desempenham papel fundamental na dinâmica e estabilidade do pólaron, pois é por meio da combinação adequada de parâmetros que surge a possibilidade de obter no sistema a formação das quase-partículas. Portanto, foi por meio do conjunto apropriado de parâmetros aplicado ao modelo Hamiltoniano de Holstein-Peierls que surgiu a oportunidade de caracterizar as propriedades do pólaron nos cristais de 5TA.

Em relação as pesquisas futuras, um bom ponto de partida seria analisar a dinâmica do cristal molecular de 5TA sobre os efeitos de temperatura, para a rede cristalina em seu

formato unidimensional e bidimensional, levando em consideração as compressões locais e não-locais. Além disso, estudar o transporte de carga em novos cristais moleculares por meio do método de Holstein-Peirls. Também é relevante analisar mais de uma quase-partícula no sistema, efeito de concentração e estudar a dinâmica em redes sobre o efeito de desordem.

## Referências

- [1] PAES, M. H. Eletrônica orgânica. **Portal Biosistemas Brasil**. 08 set. 2010. Disponível em: <<http://www.usp.br/portalbiosistemas/?p=992>>. Acesso em: 7 abr. 2020
- [2] KELLEY, T. W. et al. Recent progress in organic electronics: Materials, devices, and processes. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 16, n. 23, p. 4413–4422, 2004.
- [3] PEREIRA, M. L. et al. Stationary and dynamical properties of polarons in anisotropic C-60-Crystals. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 123, n. 22, p. 13410-13418, 2019.
- [4] CASTET, F. et al. Electronic polarization effects on charge carriers in anthracene: A valence bond study. **Physical Review**, APS Physical, v. 77, n. 11, p. 1-14, 2008.
- [5] RIBEIRO, J. L. A. **Generation and Recombination of Excited States in Organic Semiconductors**. Tese (Doutorado)- University of Brasilia, Institute of Physics, 2015.
- [6] CHEUNG, D. L.; TROISI, A. Modelling charge transport in organic semiconductors: from quantum dynamics to soft matter. **Physical Chemistry Chemical Physics**, The American Physical Society, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 29, p. 5941-5952, 2008.
- [7] PEREIRA, M. L. et al. Polaron properties in 2D organic molecular crystals: directional dependence of non-local electron-phonon coupling. **Journal of molecular modeling**, Springer, Brasília, v. 25, n. 6, p. 2-7, 2019.
- [8] PEREIRA, M. L.; RIBEIRO, L. A. Polaron dynamics in oligoacene stacks. **Journal of molecular modeling**, Springer, Pirenopolis, v.23, n. 9, p. 2-7, 2017.
- [9] PEREIRA, M. L. et al. Stationary polaron properties in organic crystalline semiconductors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 21, n. 5, p. 2727-2733, 2019.
- [10] KIM, E-G. et al. Charge transport parameters of the pentathienoacene crystal. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 129, n. 43, p. 13072–13081, 2007.
- [11] JUNIOR, L. A. R.; STAFSTRÖM, S. Polaron dynamics in anisotropic Holstein-Peierls systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 19, n. 5, p. 4078–4084, 2017.



- [12] HULTELL, M.; STAFSTRÖM, S. Polaron dynamics in highly ordered molecular crystals. **Chemical physics letters**, Elsevier, v. 428, n. 4, p. 446–450, 2006.
- [13] FILO, J.; PUTALA, M. Semiconducting Organic Molecular Materials. **Journal of Eletrical Engineering- Elektrotechnicky Casopis**, Springer, v. 61, n. 5, p. 314-320, 2010.
- [14] MOZAFARI, E.; STAFSTRÖM, S. Polaron dynamics in a two-dimensional Holstein-Peierls system. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 138, n. 18, p. 184104, 2013.
- [15] JUNIOR, L. A. R.; STAFSTRÖM, S. Impact of the electron-phonon coupling symmetry on the polaron stability and mobility in organic molecular semiconductors. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 18, n. 3, p. 1386-1391, 2016.
- [16] TAKIMIYA, K. et al. Design and elaboration of organic molecules for high field-effect-mobility semiconductors. **Synrhetic metals**, Elsevier, v. 217, n.27, p. 68-78, 2016.
- [17] ZHANG, X. et al. Theoretical Comparative Studies on Transport Properties of Pentacene, Pentathienoacene, and 6,13-Dichloropentacene. **Journal of computational chemistry**, v. 36, n. 12, p. 891-900, 2015.
- [18] HUANG, J-D. First-Principles Investigation of the Electronic and Conducting Properties of Oligothienoacenes and their Derivatives. **Chemistry-An Asian Journal**, v. 7, p. 1032-1040, 2012.
- [19] HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion Part I. The molecular-crystal model. **Annals of Physics**, v. 281, n. 1-2, p. 706-724, 2000.
- [20] COROPCEANU, V. et al. Charge transport in organic semiconductors. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 107, n. 4, p. 926–952, 2007.
- [21] VALEEV, E. F. et al. Effect of electronic polarization on charge-transport parameters in molecular organic semiconductors. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 128, n. 30, p. 9882–9886, 2006.
- [22] GRUHN, N. E. et al. The vibrational reorganization energy in pentacene: molecular influences on charge transport. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 27, p. 7918–7919, 2002.
- [23] ISHII, H. et al. Wave-packet approach to transport properties of carrier coupled with intermolecular and intramolecular vibrations of organic semiconductors. **Physical Review B**, APS, v. 85, n. 24, p. 1-9, 2012.

- [24] TAMURA, H. et al. Roles of intramolecular and intermolecular electron-phonon coupling on the formation and transport of large polarons in organic semiconductors. **Physical Review B**, APS, v. 86, n. 3, p. 1-4, 2012.
- [25] ISHII, H.; KOBAYASHI, N.; HIROSE, K. et al. Electron-phonon coupling effect on quantum transport in carbon nanotubes using time-dependent wave-packet approach. **Physical e-low dimensional systems e nanostructures**, Elsevier, Japan, v. 40, n. 2, p. 249-251, 2007.
- [26] RIBEIRO, L. A. J.; STAFSTRÖM, S. Polaron stability in molecular semiconductors: theoretical insight into the impact of the temperature, electric field and the system dimensionality. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 14, p. 8973–8982, 2015.
- [27] MOZAFARI, E.; STAFSTRÖM, S. Polaron stability in molecular crystals. **Physics Letters A**, Elsevier, v. 376, n. 22, p. 1807–1811, 2012.
- [28] RIVEIRA, R.; TEIXEIRA, I. Perspectivas para a eletrônica orgânica no Brasil. **BNDES Setorial**, Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social, Rio de Janeiro, n. 40, p. 427-479, set. 2014. Disponível em: <<http://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/4804> >. Acesso em: 12 abr. 2020.
- [29] SO, F. **Organic Electronics: Materials, Processing, Devices and Applications**. Attica: ,CRC press, New York, 2010.
- [30] DUHM, S. et al. Charge reorganization energy and small polaron binding energy of rubrene thin films by ultraviolet photoelectron spectroscopy. **Advanced Materials**, Wiley Online Library, v. 24, n. 7, p. 901–905, 2012.
- [31] TORIKAI, K. **Transistores orgânicos ultracompactos produzidos por autoenrolamento de nanomembranas**. Dissertação (Mestrado) - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA (UNESP), Sorocaba-SP, 2018.
- [32] SHAW, J. M.; SEIDLER, P. F. Organic electronics: introduction. **IBM Journal of Research and Development**, IBM, v. 45, n. 1, p. 3–9, 2001.
- [33] SHAW, J. M.; SEIDLER, P. F. Organic electronics: introduction. **IBM Journal of Research and Development**, IBM, v. 45, n. 1, p. 3–9, 2001.
- [34] KLAUK, H. **Organic Electronics: Materials, Manufacturing and Applications**. Wiley-VCH, Verlag GmbH e Co, 2006.
- [35] HANNEWALD, K.; BOBBERT, P. Ab initio theory of charge-carrier conduction in ultrapure organic crystals. **Applied physics letters**, AIP, v. 85, n. 9, p. 1535–1537, 2004.

- [36] WANG, C. et al. Organic semiconductor crystals. **Chemical society reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 47, n. 2, p. 422–500, 2018.
- [37] ORTON, J. **The Story of Semiconductors**. Oxford University Press, New York, 2004.
- [38] BOMBILE, J. et al. Polaron formation mechanisms in conjugated polymers. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 1, p. 317-331, 2018.
- [39] BARANOVSKII, S. D. Mott Lecture: Description of Charge Transport in Disordered Organic Semiconductors: Analytical Theories and Computer Simulations. **Physica Status Solidi A-Applications and Materials Science**, Wiley-VCH, v. 215, n. 12, p. 1-12, 2018.
- [40] HOPPE, H; Sariciftci, N. S. Organic solar cells: An overview. **Journal of Materials Research**, Cambridge University Press, v. 19, n. 7, p. 1924-1945, 2004.
- [41] ROTH, S.; CARROLL, D. **One-Dimensional Metals: Conjugated Polymers, Organic Crystals, Carbon Nanotubes and Graphene**. 3. ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2015.
- [42] QUIRINO, W. G. **Produção e Caracterização de Dispositivos Orgânicos Eletroluminescentes (OLEDS) Baseados em Complexos (BETA)-Dicetonatos de Terras-Raras**. Tese (Doutorado)- Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-RIO), 2007.
- [43] BECKETT, S. LG Electronics Showcases OLED Wave at CES 2020. **Rave Pubs**. 08 jan. 2020. Disponível em:  
<<https://www.ravepubs.com/lg-electronics-showcases-oled-wave-at-ces-2020/>>.  
Acesso em: 03 set. 2020.
- [44] LIU, Y. et al. Recent Developments in Flexible Organic Light-Emitting Devices. **Advanced materials technologies**, Wiley-VCH, v. 4, n. 1, p. 1-19, 2019.
- [45] MITSCHKE, U.; BÄUERLE, P. The electroluminescence of organic materials. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 7, p. 1471–1507, 2000.
- [46] WOLFGANG, B. **Physics of Organic Semiconductors**. Wiley-VCH, Verlag GmbH e Co, 2005.
- [47] BUCKLEY, A. **Organic light- emitting diodes (OLEDs): Materials, devices and applications**. Woodhead Publishing Limited, 2013.

- [48] CHIKKER, R.; NAVANEETHA, O. C.; CAN. O.; BARAKOV, B. Organic Light Emitting Diodes (OLED). **Hochschule Bremen City University os Applied Sciences**, Research Gate, p. 1-26, 2016.
- [49] RAND, B. P; RICHTER, H. **Organic Solar Cells: Fundamentals, Devices, and Upscaling**. Pan Stanford publishing, 2014.
- [50] ZHOU, J. et al. Solution-processed and high-performance organic solar cells using small molecules with a benzodithiophene unit. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 135, n. 23, p. 8484–8487, 2013.
- [51] ZHANG, Q. et al. Organic Thermoelectric Materials: Emerging Green Energy Materials Converting Heat to Electricity Directly and Efficiently. **Advanced Materials**, Wiley-VCH, v. 26, n. 40, p. 6829–6851, 2014.
- [52] PINHO, J. T.; GALDINO, M. A. **Manual de Engenharia para Sistemas Fotovoltaicos**. Grupo de trabalho de energia solar. CEPEL, CRESESB, Rio de Janeiro, mar. 2014.
- [53] DOU, L. et al. 25th Anniversary Article: A Decade of Organic/Polymeric Photovoltaic Research. **Advanced Materials**, Wiley Online Library. v. 25, n. 46, p. 6642-6642, 2013.
- [54] YAMAMOTO, N. A. D. **Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume**. Tese (Doutorado)-Universidade Federal do Paraná, 2014.
- [55] BAGHER, A. M. Comparison of organic solar cells and inorganic solar cells. *Int J Renew Sustain Energy*, v. 3, p. 53–58, 2014.
- [56] FONASH, S. J. **Solar Cell Device Physics**. 2. ed. Elsevier, 2010.
- [57] LEE, H. K. H. et al. Organic photovoltaic cells–promising indoor light harvesters for self-sustainable electronics. **Journal of Materials Chemistry A**, Royal Society of Chemistry, 2018.
- [58] SAQIB, R. et al. Fundamentals of bulk heterojunction organic solar cells: An overview of stability/degradation issues and strategies for improvement. **Renewable e Sustainable Energy Reviews**, Elsevier, v. 84, n. 22, p. 43-53, 2018.
- [59] RIBEIRO, J. L. A. et al. Exciton dissociation and charge carrier recombination processes in organic semiconductors. **Journal of Chemical Physics**, AIP, v. 135, n. 224901 p. 2-6, 2011.

- [60] LEE, H. Polymer solar cell. **Gist**. Organic semiconductors and photonics lab. 2015. Disponível em: <[https://mse1.gist.ac.kr/ospl/sub03\\_01\\_02\\_01.do](https://mse1.gist.ac.kr/ospl/sub03_01_02_01.do)>. Acesso em: 05 set. 2020.
- [61] SILINSH, E. A. **Organic Molecular Crystals**. Their Electronic States. Springer, Verlag Berlin Heidelberg, New York, 1980.
- [62] TROISI, A. Charge transport in high mobility molecular semiconductors: classical models and new theories. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 40, n. 5, p. 2347–2358, 2011.
- [63] TROISI, A.; ORLANDI, G. Dynamics of the intermolecular transfer integral in crystalline organic semiconductors. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 110, n. 11, p. 4065–4070, 2006.
- [64] JONGGI, K. Beta-Alkyl substituted Dithieno[2,3-d;2',3'-d']benzo[1,2-b;4,5-b']dithiophene Semiconducting Materials and Their Application to Solution-Processed Organic Transistors. *Chemistry of Materials*, ACS Publications, v. 24, n. 17, p. 3464-3472, 2012.
- [65] WAN, J-H. et al. Phosphole modified pentathienoacene: Synthesis, electronic properties and self-assembly. **Organic Biomolecular Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 10, n. 7, p. 1459-1466, 2012.
- [66] HE, P. et al. Hexyl substitution of pentathienoacene toward a significant improvement in charge transport. **Chinese Chemical Letters**, Elsevier, v. 30, n. 4, p. 903-905, 2019.
- [67] PEREIRA, M. L. et al. Polaron Diffusion in Pentathienoacene Crystals. **Scientific Reports**. Scientific Reports, v. 10, n. 7665, p. 1-10, 2020.
- [68] OSUNA, R. M. et al. Combined quantum chemical density functional theory and spectroscopic Raman and UV-vis-NIR study of oligothienoacenes with five and seven rings. **The Journal of Physical Chemistry A**, ACS Publications, v. 110, n. 15, p. 5058–5065, 2016.
- [69] LEE, N.-E. et al. Charge transport in organic molecular semiconductors from first principles: The bandlike hole mobility in a naphthalene crystal. **Physical Review B**, APS, v. 97, n. 11, p. 2-7, 2018.
- [70] ARANGO, J.; TROISE, A. Regimes of Exciton Transport in Molecular Crystals in the Presence of Dynamic Disorder. **Advanced Functional Materials**, Wiley-VCH, v. 26, n. 14, p. 2316-2325, 2016.

- [71] MOZAFARI, E. **A Theoretical Study of Charge Transport in Molecular Crystals**. Tese (Doutorado)-Linköping University Electronic Press, 2013.
- [72] BLÜLLE, B. **Measured and simulated bulk and interface charge transport in organic molecular crystals**. Tese (Doutorado)-MSc ETH Physics, ETH Zurich, 2016.
- [73] SILINSH, E. A.; CÁPEK, V. Organic molecular crystals: interaction, localization and transport phenomena. **Acta Cryst**, v. 53, p. 855, 1997.
- [74] TROISI, A. Dynamic disorder in molecular semiconductors: Charge transport in two dimensions. **The Journal of chemical physics**, AIP, v. 134, n. 3, p. 034702, 2011.
- [75] NATELSON, D. What are quasiparticles ?. **Nanoscale Views**. 10 jan. 2009. Disponível em: <<http://nanoscale.blogspot.com/search/label/concepts>>. Acesso em: 12 jun. 2020.
- [76] STUDART, N. Feynman and the polarons. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, Scielo, v. 40, n. 4, p. 1-7, 2018.
- [77] LU, N. A review for polaron dependent charge transport in organic semiconductor. **Organics Electronics**, Elsevier, v. 61, p.223-234, 2018.
- [78] DEVREESE, J.T. Polarons. **Encyclopedia of Applied Physics**, Wiley-VCH Publishers, v. 14, p. 383-409, 1996.
- [79] NATELSON, D. What is a phonon ?. **Nanoscale Views**. 18 jan. 2009. Disponível em: <<http://nanoscale.blogspot.com/search/label/concepts>>. Acesso em: 15 jun. 2020
- [80] SÁNCHEZ-CARRERA, R. S. et al. Interaction of charge carriers with lattice vibrations in oligoacene crystals from naphthalene to pentacene. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 132, n. 41, p. 14437–14446, 2010.
- [81] BUSSAC, M. N. The impact of molecular polarization on the electronic properties of molecular semiconductors. **Europhysics Letters**, epl, v. 66, n. 3, p. 392–398, 2004.
- [82] JÚNIOR, M. L. P. **Dinâmica de Pólarons em Cristais Moleculares Orgânicos**. Dissertação (Mestrado)-Universidade de Brasília, Faculdade UnB Planaltina, 2018.
- [83] ALEXANDROV, A. S. DEVREESE, J. T. **Advances in Polaron Physics**. **solid-state sciences**, Springer, Berlin, 2010.

- [84] ALOSAKAS, G.; AUBRY, S.; TSIRONIS, G. Polaron solutions and normal-mode analysis in the semiclassical holstein model. *Physical Review B*, APS, v. 58, n. 6, p. 3094, 1998.
- [85] COEHOORN, R. et al. Charge-carrier concentration dependence of the hopping mobility in organic materials with gaussian disorder. ***Physical Review B***, APS, v. 72, n. 15, p. 155206, 2005.
- [86] LI, Y. et al. Symmetry effects on nonlocal electron-phonon coupling in organic semiconductors. ***Physical Review B***, APS, v. 85, n. 24, p. 245201, 2012.
- [87] SHUAI, Z.; WANG, L.; LI, Q. Evaluation of Charge Mobility in Organic Materials: From Localized to Delocalized Descriptions at a First-Principles Level. ***Advanced Materials***, Wiley Online Library. v. 23, n. 9, p. 1145-1153, 2011.
- [88] SONG, L.; SHI, Q. A new approach to calculate charge carrier transport mobility in organic molecular crystals from imaginary time path integral simulations. ***Journal of Chemical Physics***, AIP, v. 142, n. 17, p. 2-11, 2015.
- [89] PEREIRA, J, M, L. Polaron properties in pentathienoacene crystals. *Synthetic Metals*, Elsevier, v. 253, p. 34-39, 2019.
- [90] PEREIRA, M. L. Jr. Modeling Polaron Diffusion in Oligoacene-like Crystals. ***The Journal of Physical Chemistry C***, ACS Publications, v. 123, n. 8, p. 4715–4720, 2019.
- [91] PERRONI, C.; RAMAGLIA, V. M.; CATAUDELLA, V. Effects of electron coupling to intramolecular and intermolecular vibrational modes on the transport properties of single-crystal organic semiconductors. ***Physical Review B***, APS, v. 84, n. 1, p. 014303, 2011.
- [92] RIBEIRO, J. L. A. et al. Concentration effects on the thermally-activated transport of polarons in conducting polymers. ***Chemical Physics Letters***, Elsevier, v. 716, p. 162-166, 2019.
- [93] MONTEIRO, F. F. et al. Electron-phonon coupling effects on intrachain polaron recombination in conjugated polymers. ***Journal of Molecular Modeling***, Springer, v.23, n. 42, p. 1-6, 2017.
- [94] JUNIOR, M. L. P.; JUNIOR, L. A. R. Polaron stability in oligoacene crystals. ***Journal of molecular modeling***, Springer, v. 23, n. 3, p. 89, 2017.
- [95] IGEL, C. HUSKEN, M. Empirical evaluation of the improved Rprop learning algorithms. ***Neurocomputing***, Elsevier, v. 50, n. PII S0925-2312(01)00700-7, p. 105-123, 2003.

- [96] HOLSTEIN, T. Studies of polaron motion: Part II. The “small” polaron. **Annals of physics**, Elsevier, v. 8, n. 3, p. 325–342, 1959.
- [97] IZAGUIRRE, J. A. et al. **Langevin stabilization of molecular dynamics**. The Journal of chemical physics, AIP, v. 114, n. 5, p. 2090–2098, 2001.
- [98] WANG, L. DAVID, B. Charge transport in organic semiconductors: Assessment of the mean field theory in the hopping regime. **Journal of Chemical Physics**, AIP , v. 139, n. 6, p. 1-13, 2013.
- [99] STAFSTRÖM, S. Electron localization and the transition from adiabatic to nonadiabatic charge transport in organic conductors. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 39, n. 7, p. 2484–2499, 2010.



# APÊNDICE A - ARTIGO

## Polaron Properties in Pentathienoacene Crystals

Marcelo Lopes Pereira Junior

Rayane Tayná da Costa Torres

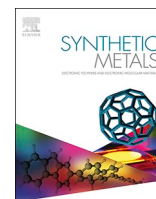
Bernhard Georg Enders

Wiliam Ferreira da Cunha

Rafael Timoteo de Sousa Júnior

Luiz Antonio Ribeiro Júnior

Synthetic Metals 253, 34-39 (2019)



## Polaron properties in pentathienoacene crystals

Marcelo Lopes Pereira Junior<sup>a</sup>, Rayane Tayná da Costa Torres<sup>b</sup>, Bernhard Georg Enders<sup>b</sup>,  
Wiliam Ferreira da Cunha<sup>a</sup>, Rafael Timoteo de Sousa Júnior<sup>c</sup>, Luiz Antonio Ribeiro Júnior<sup>a,b,\*</sup>

<sup>a</sup> Institute of Physics, University of Brasília, Brasília 70919-970, Brazil

<sup>b</sup> University of Brasília, PPG-CIMA, Campus Planaltina, 73345-010, Brasília, DF, Brazil

<sup>c</sup> Department of Electrical Engineering, University of Brasília, Brasília 70919-970, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Keywords:

Pentathienoacene  
Charge transport  
Polaron properties  
Organic molecular crystals

### ABSTRACT

A two-dimensional tight-binding model is used to study static and dynamical properties of polarons in pentathienoacene crystals. Our computational approach determines the spacial parameter to obtain stable polarons in these materials by using a version of the Holstein–Peierls Hamiltonian. The model takes intra and intermolecular electron-lattice interactions into account. Remarkably, the results show that the charge transport mechanism is essentially one-dimensional in pentathienoacene crystals. This property is due to the nature of the polaron localization. Moreover, we show that the polaron dynamics can occur for an electric field threshold that overcomes the standard value of organic crystalline semiconductors.

### 1. Introduction

Organic semiconductors are promising materials in manufacturing optoelectronic devices since they present several advantages when compared to their inorganic counterparts. This makes the former particularly interesting materials for the electronics industry [1]. Essential features such as low environmental impact, recyclability, and low energy consumption for operation together with the high level of versatility presented by these materials makes them desirable sources for optoelectronic devices. Furthermore, their small thickness, flexibility, and transparency stand out when it comes to the fabrication of new green energy devices [2–6]. In their working principle, the charge transport mechanism plays a fundamental role and should be detailed understood to increase the system's efficiency.

Organic crystals present particularities for the charge transport mechanism that differ from other classes of semiconducting materials substantially, since they exhibit two types of electron-lattice (e-l) couplings: a local intramolecular, Holstein-type [7,8] and a non-local intermolecular Peierls-type [9]. The most studied molecular crystals in the literature regarding the charge transport traits are the oligoacenes such as anthracene, pentacene, and rubrene [10–18]. Oligothienoacenes — molecules formed by the fusion of thiophene rings —, in turn, have received less attention [19–21], although they do present interesting optoelectronic properties such as good efficiency for the transport of electrons and holes. Importantly, in-depth knowledge concerning the static and dynamical properties of charge carriers in these

materials, although crucial to increase the performance of oligothienoacene-based systems, is still missing in the literature.

Herein, we investigate the stability and dynamics of polarons as charge carriers in pentathienoacene crystals. By using a two-dimensional tight-binding model, we examine the influence of both intra and intermolecular e-l couplings on their ground state geometries in the presence of an additional charge. Subsequently, we address the impact of an applied external electric field on the charge carrier dynamics in these materials. Our numerical approach gives essential information about the polaron's localization and the charge transport dimensionality in pentathienoacenes.

### 2. Methodology

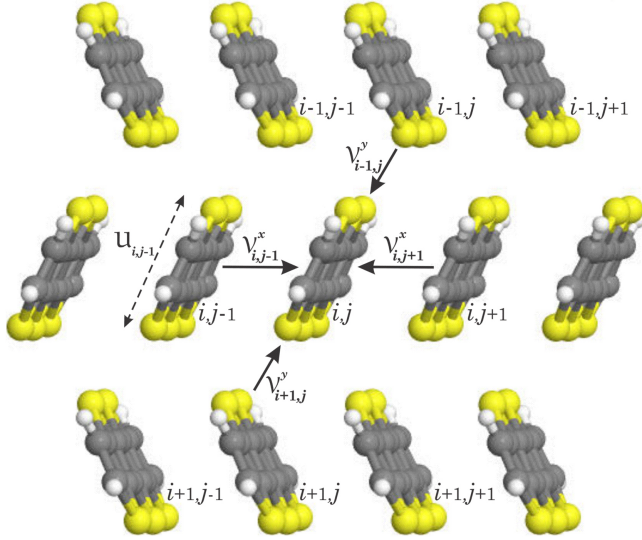
The theoretical approach used here consists of a semi-classical Holstein–Peierls model that takes into account both intra and intermolecular electron-lattice interactions to describe two-dimensional organic molecular crystals. In this context, each lattice site represents a  $i, j$  pentathienoacene molecule where  $i$  and  $j$  index the lattice line and column, respectively (see Fig. 1). Here, three degrees of freedom are taken into account for each site of the lattice:  $u_{ij}$  represents the intramolecular distortions and  $v_{ij}^{x,y}$  represents the relative displacement of a molecule from its equilibrium position in  $x$  and  $y$  directions. It is worthwhile to mention that a two-dimensional model to treat organic molecular crystals is a fair approximation to the actual system, since these materials present strong in-plane electronic overlap and weaker

\* Corresponding author.

E-mail address: [ribeirojr@unb.br](mailto:ribeirojr@unb.br) (L.A. Ribeiro Júnior).

<https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2019.04.016>

Received 15 January 2019; Received in revised form 15 April 2019; Accepted 15 April 2019  
0379-6779/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.



**Fig. 1.** Schematic representation of the herringbone arrangement for a pentathienoacene crystal.  $u_{i,j}$  represents the intramolecular distortions and  $v_{i,j}^{x,y}$  represents the relative displacements of each molecule in the  $x$  and  $y$  directions.

overlap between perpendicular molecular planes.

Based on the system's representation discussed above, our model Hamiltonian has the following form:

$$H = H_{e,1} + H_{e,2} + H_{i,1} + H_{i,2}, \quad (1)$$

where

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

and

$$H_{e,2} = \sum_{ij} (J_{ij}^x; i,j+1 \hat{c}_{i,j+1}^\dagger \hat{c}_{ij} + \text{H. C.}) + \sum_{ij} (J_{ij}^y; i+1,j \hat{c}_{i+1,j}^\dagger \hat{c}_{ij} + \text{H. C.}), \quad (3)$$

with

$$J_{ij}^x; i,j+1 = J_0^x - \alpha_2 (v_{i,j+1}^x - v_{ij}^x) e^{i\gamma \Lambda_x(t)} \quad (4)$$

and

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

In the equations above,  $J_0^x$  and  $J_0^y$  represent the transfer integrals in ordered system, when the sites are equally spaced.  $\hat{c}_{ij}^\dagger$  ( $\hat{c}_{ij}$ ) creates (annihilates) an electron at the  $(i, j)$ -site of the molecular matrix.  $\alpha_1$  ( $\alpha_2$ ) is the intramolecular (intermolecular) electron-phonon coupling. The electric field is assumed to be constant and is included, in Eq. (4), by using a time-dependent vector potential  $\Lambda_x(t) = -cE_0t$ , in which  $c$  is the speed of light,  $E_0$  is the uniform field strength.  $\gamma = ea/\hbar c$ , with  $e$  being the absolute value of the electronic charge and  $a$  the lattice constant. The usage of the time-dependent vector potential is a common strategy to allow the periodic boundary conditions for the action of the electric field, where the exponential comes from the Peierls substitution method [22].

For the lattice contribution, in turn, we consider intra and intermolecular harmonic oscillators as follows

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

and

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

where  $K_1$  and  $K_2$  are the force constants and  $M_1$  and  $M_2$  are the harmonic oscillator masses. In these equations, the index 1 and 2 refer to intra and intermolecular modes, respectively.

Note that Eqs. (4) and (5) refer to the inclusion of the electron-phonon interactions. These equations form the basis of the well known Su-Schrieffer-Heeger (SSH) Hamiltonian [23,24]. The first term ( $J_0$ ) defines the lowest order hopping integral. The second assumption provides the first-order correction to the hopping integral. This term couples the electronic states to the molecular geometry establishing the electron-phonon interaction, where  $\alpha$  is the electron-phonon coupling constant. We employ these equations to consider lattice relaxation effects. Eqs. (6) and (7), in turn, refer to the intra and intermolecular lattice vibrations. In both equations, the first term denotes the harmonic "spring constant" which represents the increase in potential energy that results from the intramolecular displacements of the uniform sigma bonds (Equation (6)) and the intermolecular displacements imposed by the Van der Waals interactions (Eq. (7)). The second contribution stands for the kinetic energy of molecules. The SSH and the Holstein-Peierls Hamiltonians were broadly used, respectively, to study the polaron properties in conjugated polymers [25–30] and molecular crystals [31–36].

The time evolution of the system is carried out in the context of the Ehrenfest Molecular Dynamics [37]. Therefore, the electronic dynamics is described by the time-dependent Schrödinger equation (TDSE)

$$i\hbar\psi(i, j, t) = H_{i,j}; i',j'(t)\psi_{i',j'}(t). \quad (8)$$

By introducing instantaneous eigenstates, the solution of TDSE at each instant can be expressed in the form

$$\psi(i, j, t + \Delta t) = \sum_l \left[ \sum_{i',j'} \phi_l^*(i', j') \psi(i', j', t) \right] \times e^{\delta} \phi_l(i, j), \quad (9)$$

with  $\delta = -ie_l\Delta t/\hbar$ .  $\phi_l(i, j)$  and  $\epsilon_l$  are the instantaneous eigenfunctions and eigenvalues for the electronic part of the Hamiltonian at a given time  $t$ , respectively [38]. Newtonian equations of motion for the molecules in the molecular array govern the intramolecular displacements with

$$F_u \equiv M_1 \ddot{u}_{ij}(t) = -K_1 u_{ij}(t) - \frac{\alpha_1}{M_1} \rho_{i,j}; i,j(t), \quad (10)$$

and the intermolecular displacements

$$\begin{aligned} F_{v^x} &= M_2 \ddot{v}_{ij}^x(t) \\ &= -K_2 (2v_{ij}^x(t) - v_{i,j+1}^x(t) - v_{i,j-1}^x(t)) \\ &\quad - \frac{\alpha_2^x}{M_2} e^{-i\gamma \Lambda_x(t)} (\rho_{i,j}; i,j-1(t) - \rho_{i,j+1}; i,j(t)) \\ &\quad - \frac{\alpha_2^x}{M_2} e^{i\gamma \Lambda_x(t)} (\rho_{i,j-1}; i,j(t) - \rho_{i,j}; i,j+1(t)), \end{aligned} \quad (11)$$

and,

$$\begin{aligned} F_{v^y} &= M_2 \ddot{v}_{ij}^y(t) \\ &= -K_2 (2v_{ij}^y(t) - v_{i+1,j}^y(t) - v_{i-1,j}^y(t)) \\ &\quad - \frac{\alpha_2^y}{M_2} (\rho_{i,j}; i-1,j(t) - \rho_{i+1,j}; i,j(t)) \\ &\quad - \frac{\alpha_2^y}{M_2} (\rho_{i-1,j}; i,j(t) - \rho_{i,j}; i+1,j(t)), \end{aligned} \quad (12)$$

where  $\rho_{i,j}; i',j'(t)$  is the electron density matrix given by

$$\rho_{i,j}; i',j'(t) = \psi_{i,j}(t) \psi_{i',j'}^*(t). \quad (13)$$

The ground state lattice geometry is obtained from the resilient backpropagation (RPROP) algorithm [39] and later used in the dynamical calculations where the Euler-Lagrange equations are integrated over time using the Brünger-Brooks-Karplus (BBK) integrator [40,41]. The set of parameters used in our simulations are presented in

**Table 1**

The set of model parameters used in the simulations performed here to describe a pentathienoacene lattice. Subscripts 1 and 2 refer to intramolecular and intermolecular modes, respectively. In the units below, “as” means attosecond.

Parameter	Symbol	Value
Lattice const.	$a$	3.5Å [20,19]
e-ph coupl. const.	$\alpha_1, \alpha_2$	0.0–5.0 eV/Å [43]
Elect. field strength	$E_0$	0.2–3.2 mV/Å [10]
Transfer int. x-axis	$J_0^x$	173.0 meV [21,42,19]
Transfer int. y-axis	$J_0^y$	2.0 meV [21,42,19]
Spring const.	$K_1$	14.0 eV/Å <sup>2</sup> [43]
Spring const.	$K_2$	0.9 eV/Å <sup>2</sup> [43]
Oscillator mass	$M_1$	$3.2 \times 10^{10}$ eV(as/Å) <sup>2</sup>
Oscillator mass	$M_2$	$6.4 \times 10^{10}$ eV(as/Å) <sup>2</sup>

**Table 1.** These parameters were also used in other theoretical works and they show a good agreement with experimental estimates [21,20,19,42]. The strengths for the e-ph coupling constants vary within the interval established in Table 1 to investigate their impact on the formation and transport of polarons in model pentathienoacene crystals. The reference values for these parameters and for the spring constants are those used in the literature to model pentacene crystals in the context of a tight-binding approach [43]. The electric field strength lies in the regime used for time-of-flight mobility measurements in organic semiconductors [10]. The oscillator masses  $M_1$  and  $M_2$  are the mass of one and two pentathienoacene molecules, respectively, in units that are commonly used in SSH-based approaches. The transfer integrals, that account the electronic coupling between next-neighboring molecules, and the lattice parameter were derived from density functional theory (DFT) calculations by using the dimer-splitting method [19,21,42]. In all the cases studied here, we consider a two-dimensional  $20 \times 20$  lattice and a simulation time of 5.0ps. Importantly, the Holstein–Peierls approach described above has been successfully used to study oligoacene crystals in previous researches, showing a good track record [33–35,31,32,43–46].

### 3. Results

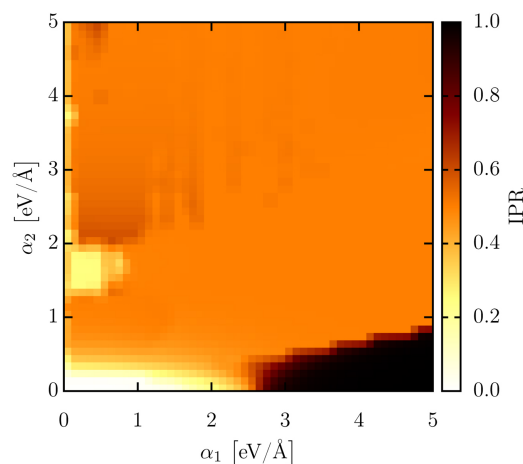
In order to characterize the polaron's features in pentathienoacene crystals, we now discuss the results obtained for its ground state and dynamical properties, in which the latter is governed by the application of an external electric field. For the sake of convenience, we begin by discussing the ground state properties when polarons are formed. To do so, we use the inverse participation ration (IPR)

$$\text{IPR} = \frac{\sum_{i,j} |\rho_{i,j}|^4}{\left(\sum_{i,j} |\rho_{i,j}|^2\right)^2}. \quad (14)$$

Here, the IPR defines a measurement of the polaron localization. In this perspective, for IPR values smaller than 0.3 the molecular charge spreads almost over all the lattice and no favorable charge localization to form stable polarons take place. On the other hand, IPR values greater than 0.8 denotes that the charge is localized almost entirely in a particular molecule. Such a localization trend is associated to the presence of a quasiparticle named small polaron. IPR values between 0.3 and 0.8 define the large polaron solutions, that are the most interesting quasiparticles when it comes to the charge transport description in organic crystalline semiconductors [47].

Based on this overview of the IPR measurement, Fig. 2 presents the impact of the interplay between the local and nonlocal e–ph couplings on the stability of polarons in our model pentathienoacene crystals.

From this figure, we can define four distinct regions representing different types of ground state solutions in the presence of an additional charge. Each of these areas correspond to charge distributions of rather different properties. The white area (small values of  $\alpha_1$  and  $\alpha_2$ ) shows

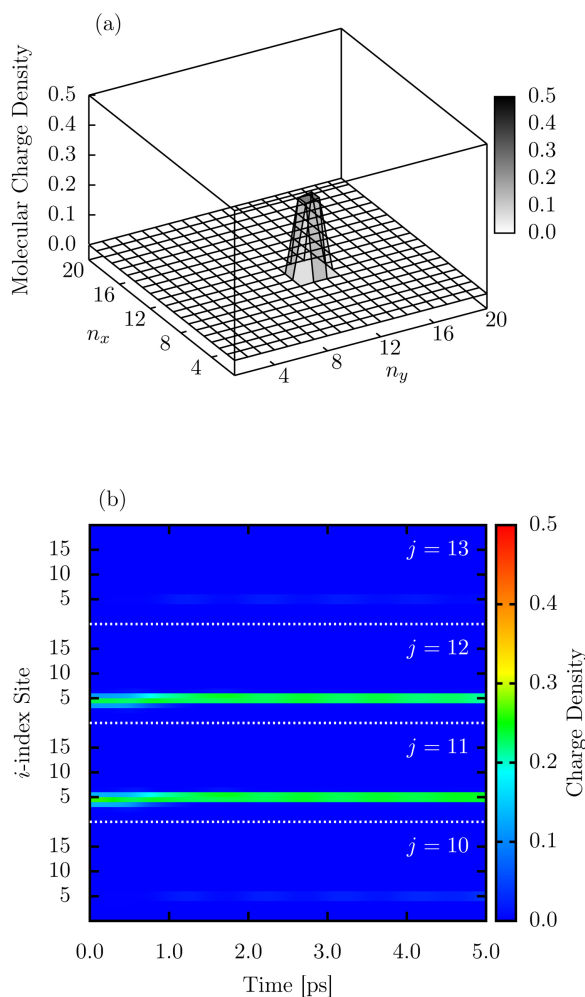


**Fig. 2.** Inverse participation ratio (IPR) as a function of the intra (local) and intermolecular (nonlocal) e–ph couplings.

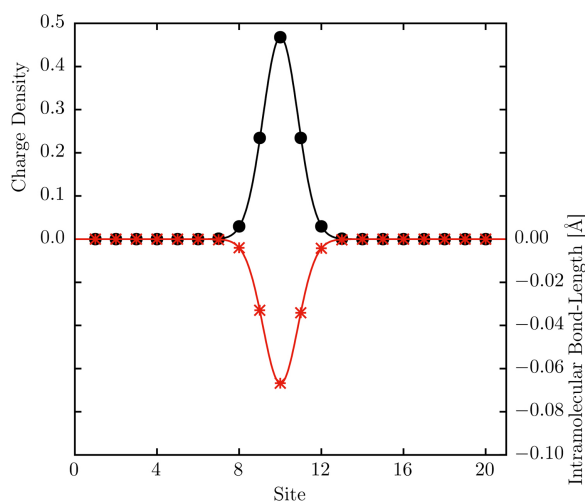
IPR values close to zero, which indicates no polaron formation. This corresponds to delocalized solutions for the charge in the system. In this case, the charge transport mechanism is metallic-like, thus being mediated by free-like electrons [48]. For these e-ph coupling strengths, the charge weakly interacts with the lattice, and the particle can move almost freely through it. Another distinct region takes place for small values of  $\alpha_1$  and for  $\alpha_2$  ranging in the interval 1.5–2.0 eV/Å (yellow region). In this case, the e–ph couplings interplay yields a ground state solution of metastable polarons, i.e., a polaronic-like structure is formed by concentrating charge in four molecular units that are followed by respective lattice deformations. Such a quasiparticle solution, however, is not mobile in the presence of an external electric field, as revealed in our dynamics simulations (see Fig. 3). Therefore, this type of quasiparticle it is not relevant in describing the charge transport in the context of organic semiconductors. The orange area in Figure 2 displays IPR values between 0.3 and 0.8 that denote the most stable carrier structures with considerable local and nonlocal contributions for the charge localization that gives rise to large polaron solutions. For such a polaron configuration, the charge is essentially shared by five molecular units: a central one and its four immediate neighbors in the direction with higher strength of intermolecular transfer integral (see Fig. 3). Due to the high degree of anisotropy presented by pentathienoacene crystals, substantial part of the charge is distributed in a single molecular line following the direction of higher hopping parameter. Finally, for relatively low  $\alpha_2$  ( $< 2.0$  eV/Å) and high  $\alpha_1$  ( $> 2.5$  eV/Å), represented by the black area of Fig. 2, the additional charge is essentially localized in a single molecular unit (IPR  $> 0.8$ ) thus yielding the small polaron solution (Holstein polaron [49,50]).

Our approach can also provide valuable information concerning the geometric configuration of the polaron. Fig. 3 depicts the molecular charge localization (black line) as well as the intramolecular displacements (red line) for a model pentathienoacene lattice containing an additional charge. In this figure, one can note that the mutual interaction between charge and lattice forms local lattice distortions in the region containing the excess charge. One molecule retains almost 0.5e of the charge whereas the two left and right next-neighboring ones symmetrically share the rest. Due to the presence of intramolecular electron-lattice interactions, the molecules are distorted (or compressed) in the presence of charge by following the profile of the charge distribution. Therefore, these molecular compressions are coupled to the net charge yielding a stable polaron.

Another important feature associated to the presence of polarons in organic crystalline semiconductors is the geometrical configuration of the intermolecular lattice distortions. These distortions contribute to defining the effective mass of the charge carrier [47,51]. When it comes to pentathienoacene crystals — due to their high degree of anisotropy



**Fig. 3.** (a) Ground state arrangement of the molecular charge density for a metastable polaron. (b) Time evolution of the molecular charge density for a metastable polaron. Panel (b) shows the two molecular lines containing the charge ( $j = 11$  and  $j = 12$ ) as well as two parallel lines ( $j = 13$  and  $j = 10$ ) above and below the region where the polaron is localized. One can note that the charge occupies the sites 5 and 6 in both  $j = 11$  and  $j = 12$  lines until the end of the simulations, for an electric field strength of  $3.2 \text{ mV/\AA}$ . In this sense, no polaron motion is realized.



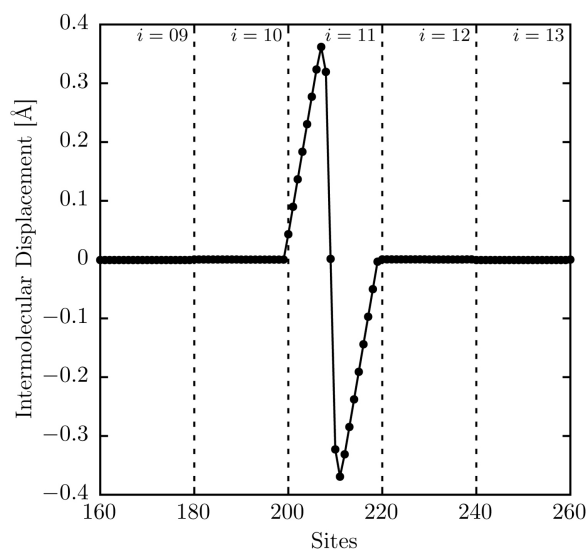
**Fig. 4.** Molecular charge density (black line) and intramolecular lattice distortions (red line). (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

for the electronic hopping — the site displacements are primarily localized in the crystal's direction with higher strength for the intermolecular transfer integral. In this perspective, Fig. 4 shows the intermolecular displacements, in the  $x$ -direction, for different lines in the crystal (from line 09 up to line 13). Here, the polaron center is placed in the 11-th line of the lattice. The molecules in this line respond to the presence of the charge by displacing themselves from their equilibrium position, which polarizes a region of the crystal. A positive relative displacement for the sites in the left of the polaron center (site 210) can be observed since the molecules move from their equilibrium position towards the region where the charge is localized. Symmetrically, the sites in the right of the site 210 have a negative relative displacement, representing a shift to the left, towards the center of the polaron. These intermolecular bond expansions decrease by a  $\delta/n_x$  factor, where  $\delta$  is the value of the first positive bond-length ( $v_{i+1,j}^x - v_{i,j}^x$ ) and  $n_x$  is the total number of molecules in the  $x$ -direction. This geometrical arrangement of the lattice in the presence of an additional charge is expected in the context of our model in order to maintain the constraint of the fixed total displacement, *i.e.*,  $\sum_{i=1}^{n_x} (v_{i+1,j}^x - v_{i,j}^x) = 0$ .

Finally, we discuss the features presented by the polaron dynamics in model pentathienoacene crystals. Due to the high anisotropy degree for the electronic coupling, the charge transport in pentathienoacene crystals is essentially one-dimensional and it takes place in the direction of highest coupling strength ( $x$ -direction in our model). Note that the external electric field acts only in the  $x$ -direction, according to Eq. (4). Since during the motion the polaron does not jump between parallel lines in the molecular matrix, its transport always occurs within the same line. Therefore, we use the equation below (Eq. (15)) to derive the molecular charge center for the line where the polaron lies initially. We have control for positioning the polaron at any part of the lattice in the ground state calculations. In this sense, here we analyze the influence of different intensities of an external electric field on the polaron transport, as illustrated in Fig. 5. Fig. 5(a) shows the time evolution of the molecular charge center, which is given by

$$\langle x_p(t) \rangle = \frac{n}{2\pi} \arg \left( \sum_{l=1}^n \exp \left( \frac{2\pi i l}{n} \right) \bar{\rho}(t) \right) a, \quad (15)$$

where  $n$  is the total number of molecules and  $a$  is the lattice constant. For all field strengths, the polaron moves almost linearly by presenting similar saturation velocities. Importantly, these field strengths lie in the range of values usually adopted when it comes to organic materials [10]. The polaron transport mechanism can be understood by observing Fig. 5(b), that uses the IPR definition presented in the previous section.



**Fig. 5.** Intermolecular displacements in the  $x$ -direction.

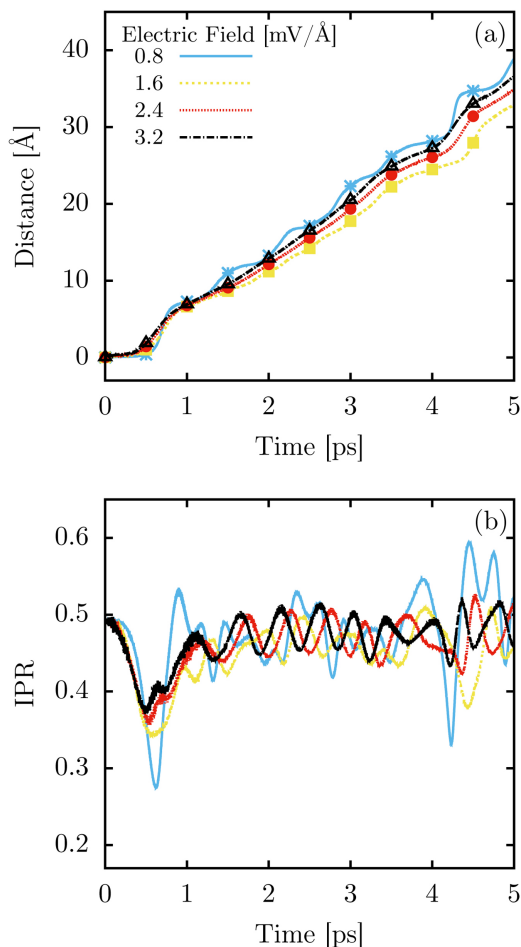


Fig. 6. Polaron dynamics for different electric field intensities. (a) Molecular charge center and (b) inverse participation ratio (IPR) as a function of time.

The first IPR values are referring to the standard polaron localization in the absence of an external electric field (note that all curves start from the same value, i.e., the IPR signature for the ground state polaron configuration). When the polaron initiates its motion, all molecular charge is shared between two molecules. This process initially decreases the IPR value to roughly 0.36. In the next step, most of the charge moves towards a central site rising the IPR value near to 0.5 again. This process continues until the end of the simulation by producing the oscillatory trend presented in Fig. 5(b).

Importantly, there are no implications associated to the oscillatory behavior of the IPR for the polaron dynamics as well as we believe that there is no overlap between the IPR measurement with other models that do not consider lattice relaxation effects explicitly. The IPR oscillations are consequence of the polaron transport mechanism in the scope of the Holstein–Peierls model. The polaron transference between neighboring molecules occurs into the following steps: most of the charge goes from being centered on a single molecule to being shared equally between two neighboring molecules and then drifts and gets centered on the next molecule. When the molecular charge is moving between the molecules, its center (or most of the charge) concentrates in two molecules. Since IPR is a measurement of the charge localization when the charge center is shared between neighboring molecules the IPR value decreases. After that, when the charge drifts and gets centered one molecule again, the IPR value increases. This process is repeated during the time yielding the oscillatory behavior of the IPR as shown in Figs. 5(b) and Fig. 6.

#### 4. Conclusions

A semi-classical Holstein–Peierls model was used to study the polaron properties in pentathienoacene crystals. Our numerical approach is based on defining a parameter space in which stable polarons can be formed. Importantly, the interplay between the intra and intermolecular electron-lattice parameters can produce quasiparticles of distinct natures ranging from free-like electrons to stable large polarons. The set of parameters that yields large polarons is the most interesting to describe the charge transport. Moreover, our results shown that in pentathienoacene crystals the polaron transport is essentially one-dimensional due to the high anisotropy degree presented by the electronic hopping parameters.

#### Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the financial support from Brazilian Research Councils CNPq and FAP-DF and CENAPAD-SP for providing the computational facilities. This research work has the support of the Brazilian Ministry of Planning, Development and Management (Grant 005/2016 DIPLA – Planning and Management Directorate). L.A.R.J., B.G.E.N, and W.F.C. gratefully acknowledge the financial support from FAP-DF grants 0193.001511/2017, 0193.001556/2017, 0193.001694/2017 respectively.

#### References

- [1] J.M. Shaw, P.F. Seidler, Organic electronics: introduction, *IBM J. Res. Dev.* 45 (1) (2001) 3–9.
- [2] A.M. Bagher, Comparison of organic solar cells and inorganic solar cells, *Int. J. Renew. Sustain. Energy* 3 (2014) 53–58.
- [3] R. Friend, R. Gymer, A. Holmes, J. Burroughes, et al., Electroluminescence in conjugated polymers, *Nature* 397 (6715) (1999) 121.
- [4] N. Greenham, S. Moratti, D. Bradley, R. Friend, A. Holmes, Efficient light-emitting diodes based on polymers with high electron affinities, *Nature* 365 (6447) (1993) 628–630.
- [5] G. Li, V. Shrotriya, J. Huang, Y. Yao, T. Moriarty, K. Emery, Y. Yang, High-efficiency solution processable polymer photovoltaic cells by self-organization of polymer blends, *Nat. Mater.* 4 (11) (2005) 864.
- [6] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *Adv. Funct. Mater.* 15 (10) (2005) 1617–1622.
- [7] T. Holstein, Studies of polaron motion: Part i. The molecular-crystal model, *Ann. Phys.* 8 (3) (1959) 325–342.
- [8] T. Holstein, Studies of polaron motion: Part ii. The “small” polaron, *Ann. Phys.* 8 (3) (1959) 343–389.
- [9] H. Fröhlich, Electrons in lattice fields, *Adv. Phys.* 3 (11) (1954) 325–361.
- [10] V. Coropceanu, J. Cornil, D.A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Brédas, Charge transport in organic semiconductors, *Chem. Rev.* 107 (4) (2007) 926–952.
- [11] S. Cho, E. Lim, Electrical and optical analyses of trapping phenomenon with temperature dependence of organic device, *Org. Electron.* 50 (2017) 397–402.
- [12] L. Basirić, A.F. Basile, P. Cosseddu, S. Gerardin, T. Cramer, M. Bagatin, A. Ciavatti, A. Paccagnella, A. Bonfiglio, B. Fraboni, Space environment effects on flexible, low-voltage organic thin film transistors, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 35150–35158.
- [13] R.-R. Ji, Q. Wang, J.-X. Hu, S. Duhm, Impact of room temperature on pentacene thin film growth and electronic structure, *Can. J. Chem.* 95 (11) (2017) 1–5.
- [14] J.E. Anthony, Functionalized acenes and heteroacenes for organic electronics, *Chem. Rev.* 106 (12) (2006) 5028–5048.
- [15] C.D. Dimitrakopoulos, P.R. Malenfant, Organic thin film transistors for large area electronics, *Adv. Mater.* 14 (2) (2002) 99–117.
- [16] T.W. Kelley, P.F. Baude, C. Gerlach, D.E. Ender, D. Muiyres, M.A. Haase, D.E. Vogel, S.D. Theiss, Recent progress in organic electronics: materials, devices, and processes, *Chem. Mater.* 16 (23) (2004) 4413–4422.
- [17] G. Horowitz, et al., Organic field-effect transistors, *Adv. Mater.* 10 (5) (1998) 365–377.
- [18] J.E. Anthony, The larger acenes: versatile organic semiconductors, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (3) (2008) 452–483.
- [19] E.-G. Kim, V. Coropceanu, N.E. Gruhn, R.S. Sánchez-Carrera, R. Snoberger, A.J. Matzger, J.-L. Brédas, Charge transport parameters of the pentathienoacene crystal, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (43) (2007) 13072–13081.
- [20] X. Zhang, X. Yang, H. Geng, G. Nan, X. Sun, J. Xi, X. Xu, Theoretical comparative studies on transport properties of pentacene, pentathienoacene, and 6,13-dichloropentacene, *J. Comput. Chem.* 36 (12) (2015) 891–900.
- [21] K. Takimiya, M. Nakano, H. Sugino, I. Osaka, Design and elaboration of organic molecules for high field-effect-mobility semiconductors, *Synth. Met.* 217 (2016) 68–78.

- [22] A.H. Castro Neto, F. Guinea, N.M.R. Peres, K.S. Novoselov, A.K. Geim, The electronic properties of graphene, *Rev. Mod. Phys.* 81 (2009) 109–162, <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.109>.
- [23] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, Solitons in polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 1698–1701, <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.42.1698>.
- [24] W.P. Su, J.R. Schrieffer, A.J. Heeger, Solitons excitations in polyacetylene, *Phys. Rev. B* 22 (1980) 2099–2111, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.22.2099>.
- [25] L.A. Ribeiro, P.H. Oliveira Neto, W.F. da Cunha, L.F. Roncaratti, R. Gargano, D.A. da Silva Filho, G.M. e Silva, Exciton dissociation and charge carrier recombination processes in organic semiconductors, *J. Chem. Phys.* 135 (22) (2011) 12B602.
- [26] L.A. Ribeiro Junior, W.F. da Cunha, Nonadiabatic dynamics of injected holes in conjugated polymers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 10000–10008.
- [27] L.A. Ribeiro, W.F. da Cunha, P.H.O. Neto, R. Gargano, G.M. e Silva, Effects of temperature and electric field induced phase transitions on the dynamics of polarons and bipolarons, *New J. Chem.* 37 (2013) 2829–2836, <https://doi.org/10.1039/C3NJ00602F>.
- [28] L.A. Ribeiro Junior, W.F. da Cunha, G.M. de Silva, Temperature effects on the scattering of polarons and bipolarons on organic conductors, *J. Phys. Chem. A* 118 (2014) 6272–6277, <https://doi.org/10.1021/jp505590g>.
- [29] L.A.R. Junior, W.F. da Cunha, R. Gargano, G.M. e Silva, Singlet–singlet exciton recombination: theoretical insight into the influence of high density regime of excitons in conjugated polymers, *J. Phys. Chem. B* 118 (19) (2014) 5250–5257, <https://doi.org/10.1021/jp4107926>.
- [30] L.A. Ribeiro, W.F. da Cunha, P.H.O. Neto, R. Gargano, G.M. e Silva, Impurity effects and temperature influence on the exciton dissociation dynamics in conjugated polymers, *Chem. Phys. Lett.* 580 (2013) 108–114, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.06.065>.
- [31] E. Mozafari, S. Stafström, Polaron dynamics in a two-dimensional Holstein–Peierls system, *J. Chem. Phys.* 138 (18) (2013) 184104.
- [32] E. Mozafari, S. Stafström, Polaron stability in molecular crystals, *Phys. Lett. A* 376 (22) (2012) 1807–1811.
- [33] L.A.R. Junior, S. Stafström, Impact of the electron–phonon coupling symmetry on the polaron stability and mobility in organic molecular semiconductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18 (2016) 1386–1391, <https://doi.org/10.1039/c5cp06577a>.
- [34] L.A.R. Junior, S. Stafström, Polaron stability in molecular semiconductors: theoretical insight into the impact of the temperature, electric field and the system dimensionality, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (14) (2015) 8973–8982.
- [35] L.A.R. Junior, S. Stafström, Polaron dynamics in anisotropic Holstein–Peierls systems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (5) (2017) 4078–4084.
- [36] Z. Huang, M. Hoshina, H. Ishihara, Y. Zhao, Transient dynamics of super Bloch oscillations of a 1d Holstein polaron under the influence of an external ac electric field, *Ann. Phys.* 531 (1) (2019) 1800303.
- [37] W.F. da Cunha, L.A.R. Junior, R. Gargano, G.M. e Silva, Critical temperature and products of intrachain polaron recombination in conjugated polymers, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 17072–17080, <https://doi.org/10.1039/c4cp02184c>.
- [38] Y. Ono, A. Terai, Motion of charged soliton in polyacetylene due to electric field, *J. Phys. Soc. Jpn.* 59 (8) (1990) 2893–2904.
- [39] M. Riedmiller, H. Braun, A direct adaptive method for faster backpropagation learning: the Rprop algorithm, *IEEE International Conference on Neural Networks, IEEE*, 1993, pp. 586–591.
- [40] A. Brünger, C.L. Brooks, M. Karplus, Stochastic boundary conditions for molecular dynamics simulations of ST2 water, *Chem. Phys. Lett.* 105 (5) (1984) 495–500.
- [41] J.A. Izaguirre, D.P. Catarello, J.M. Wozniak, R.D. Skeel, Langevin stabilization of molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* 114 (5) (2001) 2090–2098.
- [42] J.-D. Huang, S.-H. Wen, K.-L. Han, First-principles investigation of the electronic and conducting properties of oligothiophenocenes and their derivatives, *Chemistry* 7 (5) (2012) 1032–1040.
- [43] M.L. Pereira Junior, R.T. de Sousa Junior, G.M. e Silva, L.A. Ribeiro Junior, Stationary polaron properties in organic crystalline semiconductors, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 2727–2733, <https://doi.org/10.1039/C8CP06915H>.
- [44] M.L. Pereira, R.T. de Sousa, G.M. e Silva, L.A. Ribeiro, Modeling polaron diffusion in oligoacene-like crystals, *J. Phys. Chem. C* 123 (8) (2019) 4715–4720, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b11459>.
- [45] M.L.P. Junior, L.A.R. Junior, Polaron stability in oligoacene crystals, *J. Mol. Model.* 23 (2017) 89, <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3244-9>.
- [46] M.L.P. Junior, L.A.R. Junior, Polaron dynamics in oligoacene stacks, *J. Mol. Model.* 23 (2017) 257, <https://doi.org/10.1007/s00894-017-3424-7>.
- [47] S. Stafström, Electron localization and the transition from adiabatic to nonadiabatic charge transport in organic conductors, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 2484–2499, <https://doi.org/10.1039/b909058b>.
- [48] O. Ostroverkhova, Organic optoelectronic materials: mechanisms and applications, *Chem. Rev.* 117 (2016) 13279–13412, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00127>.
- [49] T. Holstein, Studies of polaron motion: Part i. The molecular-crystal model, *Ann. Phys.* 8 (1959) 325–342, [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(59\)90002-8](https://doi.org/10.1016/0003-4916(59)90002-8).
- [50] T. Holstein, Studies of polaron motion: Part ii. The small-polaron, *Ann. Phys.* 8 (1959) 343–389, [https://doi.org/10.1016/0003-4916\(59\)90003-X](https://doi.org/10.1016/0003-4916(59)90003-X).
- [51] A. Troisi, Charge transport in high mobility molecular semiconductors: classical models and new theories, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 2347–2358, <https://doi.org/10.1039/c0cs00198h>.