



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Avaliação do Impacto das Vibrações Intra e Intermoleculares no  
Transporte de Cargas em Semicondutores Orgânicos**

**Ana Cláudia dos Santos Camilo**

Orientador: Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Wiliam Ferreira da Cunha

Brasília - DF, Agosto 2014

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

**Avaliação do Impacto das Vibrações Intra e Intermoleculares no  
Transporte de Cargas em Semicondutores Orgânicos**

**Ana Cláudia dos Santos Camilo**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho

Co-orientador: Prof. Dr. Wiliam Ferreira da Cunha

Brasília - DF, Agosto 2014

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade de  
Brasília. Acervo 1017277.

C183a Camilo, Ana Cláudia dos Santos.  
Avaliação do impacto das vibrações intra e intermoleculares  
no transporte de cargas em semicondutores orgânicos /  
Ana Cláudia dos Santos Camilo. -- 2014.  
ii, 52 f. : il. ; 30 cm.

Dissertação (mestrado) - Universidade de Brasília,  
Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.  
Inclui bibliografia.  
Orientação: Demétrio Antônio da Silva Filho ; Coorientação:  
William Ferreira da Cunha

1. Dinâmica molecular. 2. Semicondutores orgânicos.  
3. Correntes elétricas. 4. Carga e distribuição elétrica.  
I. Silva Filho, Demétrio Antônio da. II. Cunha, William  
Ferreira da. III. Título.

CDU 537.311.33

**“Avaliação do Impacto das Vibrações Intra e Intermoleculares no Transporte de Cargas em Semicondutores Orgânicos”**

**Por**

**Ana Cláudia dos Santos Camilo**

Dissertação submetida ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Física.

Aprovada por:

  
Prof. Demétrio Antônio da Silva Filho  
IF/UnB

  
Prof. Pedro Henrique de Oliveira Neto  
IF/UnB

  
Prof. Jonathan Fernando Teixeira  
IFB

Prof. Dr. Fernando de Oliveira Albuquerque  
Coordenador de Pós-Graduação  
Instituto de Física

*À minha avó (em memória), meus pais e irmãos*

*Porque Dele e por Ele, e para Ele, são todas as coisas;  
Glória, pois, a Ele eternamente. Amém.  
Romanos 11:36*

## Agradecimentos

Agradeço ao meu Deus, por me conceder essa graça por nosso Senhor Jesus Cristo.

À minha avó, Antônia Félix, por seu exemplo de perseverança e fé.

À minha mãe, Margarida Luis, por seu amor e orações.

Aos professores que me acompanharam ao longo das disciplinas durante este curso, pelo aprendizado adquirido.

Ao meu orientador, Prof. Demétrio Antônio da Silva Filho, pela orientação e paciência no orientar deste trabalho, a quem desejo bênçãos sem medida sobre sua vida e de sua família.

Ao Prof. David Azevedo (IF- UnB), pela ajuda com os cálculos envolvendo o campo de força COMPASS.

À minha orientadora de graduação e amiga, Prof. Edina Maria, por seu apoio e motivação em todos os sentidos.

À minha querida amiga, Nara Angelino, por seu apoio durante um ano de convívio em seu lar, a quem desejo ricas bênçãos em sua vida.

Aos amigos que conheci nesta Instituição, pelo convívio diário, amizade, companheirismo e parcerias. Quero deixar um agradecimento especial aos amigos Sara Santiago, Tamires Lima, José Filho, Lethícia Vieira, Thiago Ferreira, Leonides Mota e Igo Tôrres.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro concedido durante este curso.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que assim fossem.

Obrigada!

Ana Cláudia Camilo

# Resumo

O transporte de carga é um fenômeno importante por trás da eficiência dos dispositivos à base de semicondutores orgânicos. Aqui, estudamos a família do Triindole, uma nova família de semicondutor orgânico de alta mobilidade. Esta plataforma, de simetria  $C_3$ , tende a formar pilhas colunares dos núcleos aromáticos maximizando a sobreposição do orbital  $\pi$  entre as moléculas adjacentes, abrindo assim o caminho para a migração unidimensional de portadores de carga ao longo destas colunas. Neste trabalho, avaliamos o impacto das vibrações intra- e intermoleculares no acoplamento eletrônico entre as unidades. Para tanto, usamos a Dinâmica Molecular para gerar uma série de configurações que nos permitirá uma análise quantitativa do impacto das vibrações no transporte de cargas para o nosso sistema de interesse. O ponto de partida de nosso estudo é o teste do Campo de Força que temos disponível no software Materiais Estudio V 6.1, que será usado para avaliar se este descreve adequadamente o sistema sob investigação. Uma vez válido o Campo de Força, procedemos com a simulação via Dinâmica Molecular. Após a Dinâmica Molecular, removemos a geometria de alguns dímeros da supercélula, onde foi aplicada a dinâmica, e calculamos o acoplamento eletrônico. Um histograma é então traçado com todos os valores, a fim de determinar valores relevantes do acoplamento eletrônico, tais como o desvio padrão e os valores médios. Os resultados nos mostraram a importância das vibrações, uma vez obtido valores de acoplamento considerável para um semicondutor orgânico com o valor do desvio padrão próximo do valor médio. Portanto, esta estratégia pode ser útil na determinação do impacto de vibrações no mecanismo de transporte de carga que ocorre principalmente em materiais fluídicos, tais como os cristais líquidos.

**Palavras chave:** Dinâmica Molecular, Transporte de Carga, Semicondutores Orgânicos e Triindoles e derivados.



# Abstract

Charge transport is of the key phenomena behind the efficiency of the devices based on organic semiconductors. Here, we study a family of the Triindole, a new platform of high mobility organic semiconductor. This platform, of  $C_3$  symmetry, tends to form columnar stacks of aromatic rings maximizing the overlap of the  $\pi$  orbital between adjacent molecules, thus paving the way for the one-dimensional migration of charge carriers along the columns. In this work, we evaluate the impact of intra- and intermolecular vibrations in the electronic coupling between the units. For this, we use the Molecular Dynamics that will generate a series of configurations that will allow us to analyze quantitatively the impact of vibrations in the charge transport for our system of interest. The starting point of our study is the test of Force Field we have available in Materials Studio software V 6.1, which is used to assess whether this adequately describes the system under investigation. Once Force Field is validated, we proceed with the Molecular Dynamic simulation. After Molecular Dynamics, we removed the geometry of some dimers supercell, where the dynamics was applied, and calculated the electronic coupling. A histogram is then created with all values in order to determine relevant values of the electronic coupling, such as the average standard deviation and the average values. The results showed the then importance of the vibrations, since we obtained significant coupling values for an organic semiconductor with the value of the standard deviation around the mean value. Therefore, this strategy can be useful in the determination of the impact of vibrations in the charge transport mechanism that happens particularly in fluidic materials, such as liquid-crystals.

**Keywords:** Molecular Dynamics, Charge Transport, Organic Semiconductor and Derivatives of the Triindole.

# Lista de Figuras

1.1	<i>Na figura, (a) e (b) são exemplos de OFET, (c) é um OLED e (d) um OPV, onde: a) Rótulo de Rádio - frequência à base de semicondutores orgânicos, b) Leitor eletrônico flexível c) Diodo emissor de luz branca e d) Painel fotovoltaico orgânico. Figura adaptada da referência [4]. . . . .</i>	2
2.1	<i>Interações ligadas e não ligadas. . . . .</i>	5
2.2	<i>Potencial de Lennard-Jones. . . . .</i>	7
3.1	<i>Violantrona. . . . .</i>	15
3.2	<i>Curva de energia potencial de uma reação de transferência de elétrons, onde <math>i</math> e <math>f</math> indicam os estados iniciais e finais de um sistema, e <math>\Delta G^\ddagger</math> é a energia de ativação livre. Figura adaptada da referência [19]. . . . .</i>	17
3.3	<i>Energia de reorganização do cristal Pentaceno: a) Molécula carregada e b) Energias de reorganização interna (<math>\lambda</math>) e externa (<math>\lambda_s</math>). Figura adaptada da referência [30] . . . . .</i>	18
3.4	<i>Transferência Eletrônica entre o Doador e o Aceitador. Figura adaptada da referência [30] . . . . .</i>	19
3.5	<i>a) Triindole e b) Carbazol. . . . .</i>	21
3.6	<i>Característica do Triindole. Figura adaptada da referência [35] . . . . .</i>	22
4.1	<i>Carbazol utilizado na validação do campo. . . . .</i>	24
4.2	<i>Célula Unitária. . . . .</i>	25
4.3	<i>Supercélula. . . . .</i>	25
4.4	<i>Tempo de Simulação do Sistema. . . . .</i>	26
4.5	<i>Dímeros Centrais. . . . .</i>	27

5.1	<i>Carbozol - Molécula utilizada na verificação da compatibilidade do campo de força.</i>	30
5.2	<i>Dímeros extraídos da supercélula.</i>	32
5.3	<i>Distância entre os centróides.</i>	33
5.4	<i>Dímeros restantes.</i>	33
5.5	<i>Distância entre os centróides (a) e disposição dos dímeros (b).</i>	34
5.6	<i>Gráfico do acoplamento efetivo no dímero.</i>	36
5.7	<i>Histograma do Acoplamento Efetivo.</i>	37
5.8	<i>Ajuste do histograma para a gaussiana.</i>	38
5.9	<i>Histograma ajustado no software OriginPro 8, utilizando uma função gaussiana.</i>	39

# Lista de Tabelas

5.1	<i>Validação do campo de força COMPASS.</i>	29
5.2	<i>Comprimentos dos parâmetros de rede do sistema não otimizado (Raio-X) e otimizado usando o campo de força COMPASS.</i>	30
5.3	<i>Ângulos dos parâmetros de rede do sistema não otimizado (Raio-X) e otimizado usando o campo de força COMPASS.</i>	31
5.4	<i>Valores das Matrizes.</i>	34
5.5	<i>Comparativo entre os valores de matrizes e acoplamento efetivo entre alguns pontos da trajetória do dímero.</i>	35
5.6	<i>Comparativo entre os valores das matrizes.</i>	37
5.7	<i>Valores obtidos com o ajuste.</i>	39

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Fundamentação Teórica</b>	<b>4</b>
2.1	Mecânica Molecular . . . . .	4
2.2	Dinâmica Molecular . . . . .	8
<b>3</b>	<b>Transporte de Cargas em Semicondutores Orgânicos</b>	<b>14</b>
3.1	Semicondutores Orgânicos . . . . .	14
3.2	Transporte de Cargas . . . . .	16
3.3	Triindoles e seus Derivados . . . . .	21
<b>4</b>	<b>Metodologia</b>	<b>23</b>
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	<b>28</b>
5.1	Validação do Campo de Força . . . . .	28
5.2	Procedimentos Computacionais . . . . .	31
5.3	Resultados do Acoplamento Eletrônico . . . . .	33
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	<b>41</b>
	<b>Apêndice</b>	<b>43</b>
<b>A</b>	<b>Scripts</b>	<b>43</b>
<b>B</b>	<b>Protocolo da Dinâmica Molecular</b>	<b>46</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>49</b>

# Capítulo 1

## Introdução

A eletrônica orgânica tem crescido bastante nesses últimos anos. Sua área de atuação e desenvolvimento abrange a Química, Física, Engenharia e Tecnologias. Seu rápido crescimento, em particular, com a utilização de materiais  $\pi$ -conjugados e semicondutores orgânicos, é alimentado pelo interesse da academia e da indústria. O objetivo da pesquisa em materiais orgânicos, bem como seu uso em dispositivos, não é necessariamente atingir ou exceder o desempenho dos materiais ou dispositivos à base de semicondutores inorgânicos. Tendo em vista que, na maioria dos casos, o uso de materiais à base de silício ainda são os melhores, objetivamos a construção de dispositivos com características únicas, combinando as propriedades eletrônicas de semicondutores com as propriedades típicas dos plásticos. Características como: flexibilidade, facilidade de processamento, versatilidade de síntese química e baixo custo [1, 2], são alguns benefícios alcançados com a utilização desses materiais.

O uso de dispositivos eletrônicos como retificadores e transistores à base de moléculas orgânicas vem sendo discutido há algumas décadas, desde os estudos iniciais desenvolvidos por Aviram e Ratner [3]. As aplicações do uso dos semicondutores orgânicos podem ser visualizadas na fabricação de leitores eletrônicos flexíveis, lâmpadas onde a luz é emitida de uma superfície plana, painéis fotovoltaicos flexíveis e rótulos de rádio-frequência (RFID) de baixo custo (ver figura 1.1) [4, 5].

Pesquisas recentes indicam que o transporte de cargas nos dispositivos é uma das etapas mais importantes na eficiência global do mesmo [1]. O desempenho desses dispositivos, à base de semicondutores orgânicos  $\pi$ -conjugados, depende em grande parte da eficiência no transporte de cargas. Por isso, estudamos teoricamente um dos parâmetros envolvidos no

transporte de cargas em materiais semicondutores orgânicos: o acoplamento eletrônico, que é um dos principais parâmetros que governa o transporte de cargas entre moléculas.

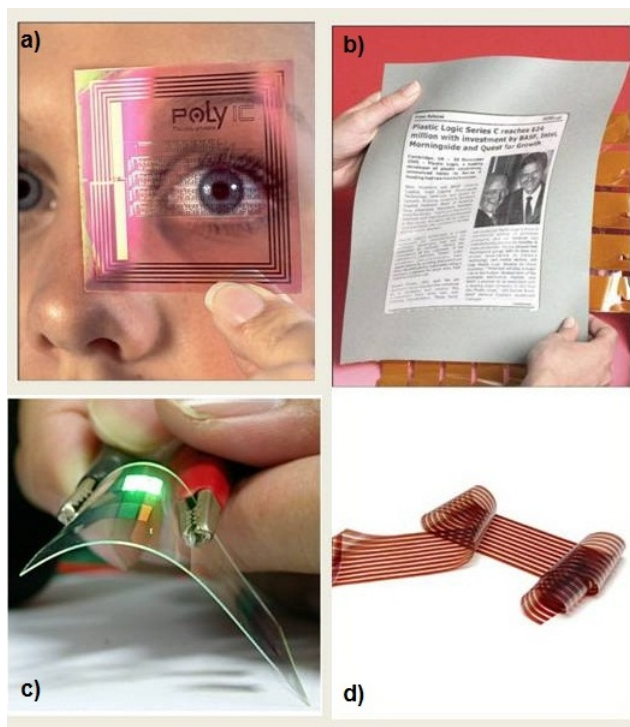


Figura 1.1: Na figura, (a) e (b) são exemplos de OFET, (c) é um OLED e (d) um OPV, onde: a) Rótulo de Rádio - frequência à base de semicondutores orgânicos, b) Leitor eletrônico flexível c) Diodo emissor de luz branca e d) Painel fotovoltaico orgânico. Figura adaptada da referência [4].

Neste trabalho, realizamos um estudo em pequenas moléculas, tendo por base o triindole, que é um sistema orgânico de simetria  $C_3$ , ou seja, uma molécula que possui três eixos de simetria. Esse sistema, possui moléculas ricas em elétrons que se mostra como um candidato promissor ao transporte de cargas [6].

O uso de dispositivos eletrônicos, tais como OLED (diodo emissor de luz orgânica) e células fotovoltaicas, tem sido objeto de estudo no campo de pesquisa da eletrônica orgânica. Nesse intuito, tem-se estudado o desenvolvimento de OFETs (transistores orgânicos de efeito de campo) à base de triindole. Com a busca de materiais ativos em dispositivos eletrônicos, derivados de triindole aparecem como possíveis candidatos. Sua capacidade de se auto-organizar em pilhas cilíndricas facilitada por fortes interações  $\pi - \pi$ , deve-se ao fato de serem mesogens discótico (parte rígida central da molécula em forma de disco)

[7], tal característica induz ao ordenamento estrutural nos cristais [7, 8]. Portanto, sua habilidade de empilhar favorecendo a ordem, tem como consequência uma maior mobilidade dos portadores de cargas. Além disso, tais características permitem uma auto-correção de defeitos estruturais.

Esta dissertação está organizada em seis capítulos. No primeiro capítulo, faremos uma introdução do trabalho que será apresentado, explanando o objetivo da pesquisa, bem como sua aplicação. No segundo capítulo, fazemos uma breve introdução da fundamentação teórica, explicando os métodos utilizados na realização deste trabalho, a saber, a Mecânica e a Dinâmica Molecular Clássica. Tais métodos são utilizados devido o sistema conter centenas de moléculas, portanto, eles nos permitem uma avaliação considerável do sistema com relação à outros métodos. No terceiro capítulo, iremos retratar o transporte de cargas em semicondutores orgânicos com nosso objeto de estudo, os derivados do triindole, explicando o motivo pelo qual estamos trabalhando com tal sistema. No quarto capítulo, será apresentado a metodologia, a Dinâmica Molecular Clássica, utilizada no trabalho e suas ferramentas como os parâmetros envolvidos no processo da dinâmica. No quinto capítulo, apresentaremos os resultados da pesquisa e sua contribuição para esse campo de estudo em semicondutores orgânicos. Por fim, no sexto capítulo, teremos nossas conclusões e perspectivas.



# Capítulo 2

## Fundamentação Teórica

Neste capítulo, apresentaremos os métodos usados na pesquisa como: a Dinâmica e Mecânica Molecular Clássica. O uso desses métodos justifica-se pelo fato do sistema de interesse (centenas de moléculas do triindole) ser muito grande para ser avaliado por quaisquer outros métodos que não esses.

### 2.1 Mecânica Molecular

Na Química Quântica, os cálculos quânticos podem abranger todos ou uma grande parte dos elétrons de um sistema. No entanto, devido o alto custo computacional destes cálculos, a solução da Equação de Schrödinger para moléculas com mais de 1000 átomos é praticamente inviável. Método de Campo de Força, também conhecido como Mecânica Molecular, nos permite realizar cálculos de estruturas moleculares com centenas de átomos e com precisão considerável. Nesse método, o cálculo da energia do sistema é feito em função das posições dos núcleos. Portanto, a Mecânica Molecular não nos fornece dados referentes às propriedades que dependam da distribuição eletrônica das moléculas de um sistema, já que não há elétrons. A Mecânica Molecular é frequentemente utilizada em modelos que possuam um número considerável de átomos, com uma vantagem de um tempo computacional menor quando comparada com o método quântico.

Na Mecânica Molecular, as moléculas são tratadas como um conjunto de átomos conectados, enquanto que na Mecânica Quântica há a existência de elétrons e núcleos. A essência dos métodos da Mecânica Molecular é a parametrização do chamado Campo de Força. Estes Campos de Força, são caracterizados pelas funções de energia potencial das

contribuições estruturais do sistema. Nele, temos todas as interações que ocorrem entre os átomos, tais como: o comprimento de ligação, ângulos de ligação, ângulos diedros e interações não ligadas (Lennard-Jones e Coulomb). O conjunto destas funções permite criar uma expressão para a energia potencial em função das posições atômicas,  $U(r)$  [9]. O conjunto dessas funções que descrevem todas as interações interatômicas é conhecido como Campo de Força. Dependendo do sistema a ser estudado e das propriedades a serem investigadas, devemos utilizar um Campo de Força apropriado.

A forma como os átomos interagem entre si está relacionada com as propriedades físicas da matéria. Um par de átomos está sujeito a forças intermoleculares que dependem da distância que separa seus núcleos atômicos, sendo tais forças, repulsivas ou atrativas. A fiel representação de tais forças é de grande relevância para o entendimento do comportamento de um sistema a nível molecular.

Nesse método, se analisam as contribuições para a energia potencial das moléculas devido às interações intra e intermoleculares. Tais contribuições são descritas por: potenciais ligados (comprimentos e ângulos de ligação, ângulos diedros) e não ligados (interações de van der Waals e de Coulomb), respectivamente, como se pode observar na Figura 2.1.

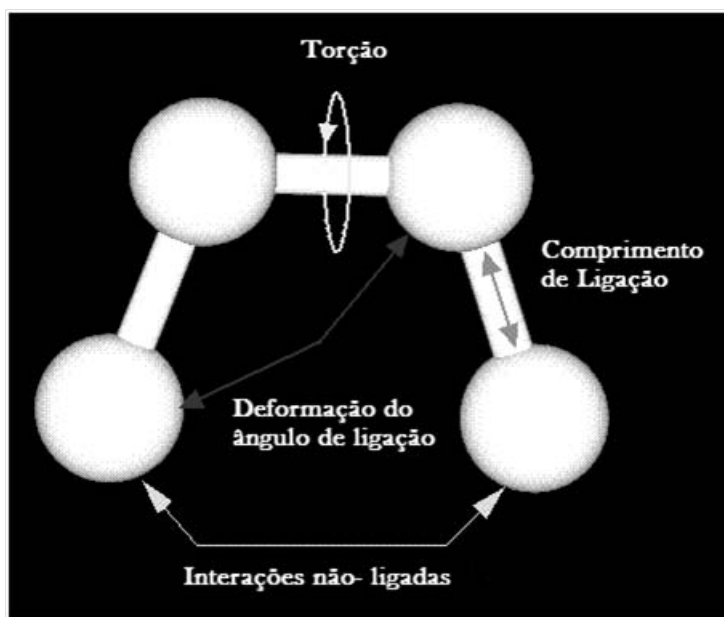


Figura 2.1: *Interações ligadas e não ligadas.*

Temos então como potencial total:

$$U(r) = \sum U_l + \sum U_\theta + \sum U_\phi + \sum U_{vdW} + \sum U_{elet.} \quad (2.1)$$

Onde  $U_l$  é a energia de estiramento da ligação,  $U_\theta$  é a energia de deformação do ângulo de ligação,  $U_\phi$  é a energia devido à torção em torno de uma ligação. O termo  $U_{vdW}$  equivale às energias das interações de van der Waals e  $U_{elet.}$  representa as energias de atração ou repulsão eletrostática.

Um Campo de Força contém fórmulas analíticas para os termos da Eq. (2.1), assim como os valores para todos os parâmetros existentes nesta fórmula. As ligações são representadas por molas, então obedecem a lei de Hooke, Eq. (2.2) e (2.3):

$$U_l = \frac{1}{2}k_l (r_{ij} - r_0)^2, \quad (2.2)$$

onde  $k_l$  é a constante de força da mola,  $r_{ij}$  representa o comprimento de ligação entre os pares de átomos com relação ao  $r_0$  de equilíbrio. A energia potencial devido a deformação do ângulo de ligação entre três átomos é:

$$U_\theta = \frac{1}{2}k_\theta (\theta_{ijk} - \theta_0)^2. \quad (2.3)$$

O termo que representa a torção,  $U_\phi$ , pode ser expresso da mesma forma que anteriormente. Como a torção em si é periódica [10, 11], assim também deve ser a energia potencial torcional. Como tal, podemos representar essa energia potencial como uma série de Fourier truncada, sendo:

$$U_\phi = \frac{1}{2}k_\phi \{1 + \cos [m (\phi_{ijkl} + \phi_0)]\}, \quad (2.4)$$

onde  $k_\phi$  é a altura da barreira de rotação em torno da torção  $\phi_{ijkl}$ . O termo  $m$ , determina a periodicidade, ou seja,  $m = 1$  descreve uma rotação que é periódica em  $360^\circ$ , quando  $m = 2$  a periodicidade é de  $180^\circ$ , e assim sucessivamente. O termo  $\phi_0$  representa o valor do ângulo no ponto de energia mínima.

Os termos não ligados no Campo de Força são usualmente considerados em dois grupos: um compreende as interações eletrostáticas  $U_{elet.}$  e o outro são as interações de van der Waals  $U_{vdW}$ . Cada termo  $U_{vdW}$  é a soma da atração devido as forças de dispersão de London e repulsão de Pauli. O Campo de Força calcula esse termo como o potencial de Lennard-Jones que tem a seguinte forma:

$$U_{vdW} = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.5)$$

onde  $r_{ij}$  representa a distância entre os átomos  $i$  e  $j$ ,  $\varepsilon_{ij}$  é o valor da menor energia de interação  $U_{vdW}$  e o parâmetro  $\sigma_{ij}$  nos dá o valor da distância  $r_{ij}$  no mínimo da energia

potencial  $U_{vdW}(\varepsilon_{ij})$ . Os termos  $r_{ij}^{-6}$  e  $r_{ij}^{-12}$ , que aparecem no potencial, representam as componentes atrativa e repulsiva, respectivamente (Figura 2.2). O termo  $U_{elet.}$  refere-se às interações eletrostáticas e estas são obtidas através da lei de Coulomb, que possui a seguinte forma:

$$U_{elet.} = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}}, \quad (2.6)$$

onde  $q_i$  e  $q_j$  são cargas pontuais dos átomos  $i$  e  $j$ ,  $\varepsilon_0$  é a constante dielétrica e  $r_{ij}$  é a distância interatômica.

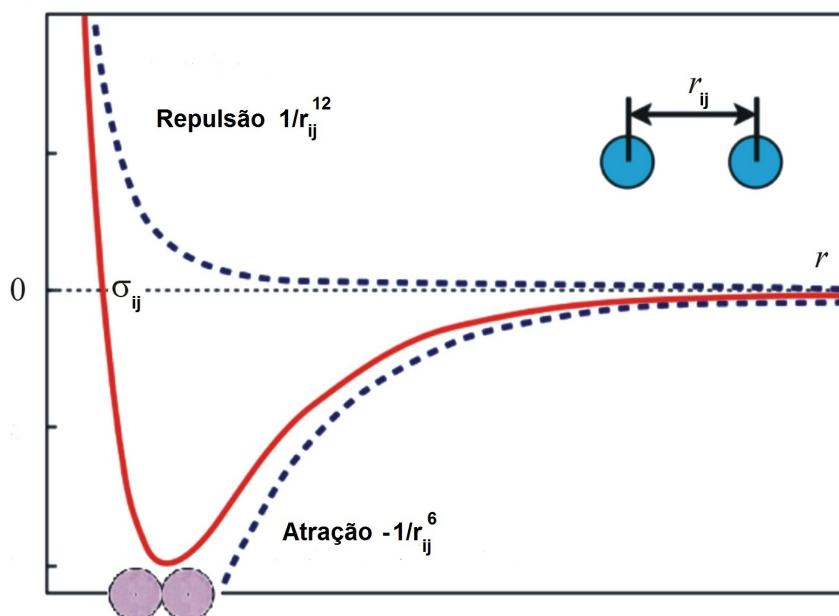


Figura 2.2: *Potencial de Lennard-Jones.*

O pressuposto básico da Mecânica Molecular é que estes parâmetros e as constantes de força podem transferir-se de uma molécula para outra, a chamada transferibilidade do Campo de Força. É necessário que os parâmetros do Campo de Força sejam transferíveis de uma molécula para outra para que este seja útil e forneça resultados confiáveis. Os Campos de Força diferem principalmente quanto ao tipo de sistema mais adequado para serem usados e o número e tipo de funções de energia que compõe o Campo.

Aqui, investigamos sistemas orgânicos, portanto, o Campo de Força que utilizamos para esse sistema e que pode oferecer os melhores resultados para o problema de nosso interesse é o COMPASS (*Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies*). Este, integra alguns pacotes comerciais de simulação do pacote computacional

Materials Studio, versão 6.1, da empresa Accelrys. É o primeiro Campo de Força *ab initio* que possibilita previsão simultânea de propriedades em fase gasosa (estrutural, conformacional, vibracional, etc.) e propriedades de fase condensada para uma ampla gama de moléculas e polímeros [12].

## 2.2 Dinâmica Molecular

A Dinâmica Molecular é um método de simulação computacional cujo foco principal é o estudo do comportamento de um sistema molecular em função do tempo. É uma técnica computacional em que se determinam os movimentos das partículas de um sistema molecular, do qual conhecem o potencial de interação entre essas partículas e as equações que governam seu movimento. Sua base teórica fundamenta-se nos princípios da Mecânica Clássica desenvolvida por Newton, Euler, Lagrange e Hamilton [13].

Usando-se de um potencial conhecido, as forças atuantes em cada átomo (representado na Dinâmica Molecular como uma partícula) são calculadas. Com isso, é possível obter posições e velocidades de todas as partículas em tempos seguintes, através da solução das equações de movimento de Newton para o sistema. O potencial  $U$ , é a interação que ocorre entre as partículas do sistema em questão, sendo a soma de vários termos de energia, incluindo os termos para átomos ligados e átomos não ligados, como já discutimos na seção anterior. Os potenciais de interação intra e intermoleculares determinam as forças que atuam em cada partícula, definindo assim como ocorrerá a evolução temporal do sistema para gerar as trajetórias para a análise [14].

A energia potencial deve ser dividida em termos que dependem das coordenadas individuais de um único átomo, dois átomos, de três átomos, e assim sucessivamente. Esse potencial é dado por:

$$U = \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots \quad (2.7)$$

O primeiro termo,  $v_1(\mathbf{r}_i)$ , refere-se ao efeito do campo externo no sistema. Os outros termos representam os diversos potenciais que descrevem as interações das partículas, sendo que, o termo  $v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j)$  representa o potencial de pares que dependem da magnitude de separação  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ , onde, se observa uma característica típica de interações intermoleculares [15].

Na Dinâmica Molecular existem sucessivas mudanças na configuração uma vez que as partículas se movimentam continuamente. Essas sucessivas mudanças das configurações moleculares são produzidas pela integração das equações de movimento de Newton que resultam na trajetória do sistema. Essa trajetória descreve como a posição e as velocidades das partículas do sistema variam no tempo.

Na Dinâmica Molecular Clássica, as equações de movimento podem ser escritas de várias formas, inclusive na formulação de Lagrange [16, 17, 18]. Nela, é possível obter a trajetória de um sistema de partículas, cuja equação principal é:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial T}{\partial q_k} = Q_k, \quad k = 1, \dots, n. \quad (2.8)$$

Essa designação é permitida, pois as forças aplicadas derivam de um potencial, onde  $Q_k$  é a força generalizada dada por

$$Q_k = \sum_i^n \mathbf{F}_i \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k}. \quad (2.9)$$

Quando as forças  $\mathbf{F}_i$  derivam de um potencial escalar  $V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, t)$ , neste caso,

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i V = - \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \hat{\mathbf{i}} + \frac{\partial V}{\partial y_i} \hat{\mathbf{j}} + \frac{\partial V}{\partial z_i} \hat{\mathbf{k}} \right), \quad (2.10)$$

podemos escrever as forças generalizadas como obtemos o potencial  $V$  em função apenas das coordenadas generalizadas e independentes das velocidades, onde, usando a regra da cadeia da diferenciação, temos portanto a força igual a:

$$Q_k = \sum_{i=1}^n \mathbf{F}_i \frac{\partial \mathbf{r}_i}{\partial q_k} = - \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial V}{\partial x_i} \frac{\partial x_i}{\partial q_k} + \frac{\partial V}{\partial y_i} \frac{\partial y_i}{\partial q_k} + \frac{\partial V}{\partial z_i} \frac{\partial z_i}{\partial q_k} \right) = - \frac{\partial V}{\partial q_k}. \quad (2.11)$$

Sabendo que o vetor posição de cada partícula é definido em cada instante pelos valores dos  $q$ 's, sendo

$$\mathbf{r}_i = r_i(q_1, \dots, q_n), \quad i = 1, \dots, n. \quad (2.12)$$

Assim, com a utilização da Eq. (2.12), o potencial  $V$  exprime-se como função dos  $q$ 's, sendo independente das velocidades generalizadas. Inserindo a Eq. (2.11) na Eq. (2.8), resulta em

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial}{\partial q_k} (T - V) = 0. \quad (2.13)$$

Dado que  $\frac{\partial V}{\partial \dot{q}_k} = 0$ , então a Eq. (2.13) equivale a

$$\frac{d}{dt} \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_k} - \frac{\partial V}{\partial \dot{q}_k} \right) \right] - \frac{\partial T}{\partial q_k} + \frac{\partial V}{\partial q_k} = \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial}{\partial \dot{q}_k} (T - V) \right] - \frac{\partial}{\partial q_k} (T - V) = 0, \quad (2.14)$$

sabendo que a função  $L(q_k, \dot{q}_k)$  é chamada função de Lagrange, sendo definida em termos da energia cinética e potencial, ou seja,

$$L = T - V. \quad (2.15)$$

Sendo,

$$T = \frac{1}{2} \sum_{n=1} m \dot{r}_n^2,$$

a anergia cinética com a Lagrangeana em função das coordenadas generalizadas  $q_k$  e de suas derivadas temporais  $\dot{q}_k$ .

Logo, a equação de movimento do sistema, Eq. (2.14) pode agora ser escrita na seguinte forma:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} \right) - \frac{\partial L}{\partial q_k} = 0. \quad (2.16)$$

Se considerarmos um sistema molecular em coordenadas cartesianas  $\mathbf{r}_i$ , podemos obter essas equações em uma forma mais conhecida, a saber, as equações de Newton. Dessa forma, as coordenadas generalizadas  $q_k$ , agora serão retangulares  $r_i (i = 1, 2, 3)$ , logo, podemos reescrever a Eq. (2.16) como

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial L}{\partial \dot{r}_i} \right) - \frac{\partial L}{\partial r_i} = 0, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.17)$$

então,

$$\frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial}{\partial \dot{r}_i} (T - V) \right] - \frac{\partial}{\partial r_i} (T - V) = 0, \quad (2.18)$$

com energia cinética e potencial com dependência nas novas coordenadas.

Para um sistema conservativo, onde

$$\frac{\partial T}{\partial r_i} = 0, \quad \frac{\partial V}{\partial \dot{r}_i} = 0, \quad (2.19)$$

a Eq. (2.18) torna-se:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{r}_i} \right) = - \frac{\partial V}{\partial r_i}. \quad (2.20)$$

Sabendo que para uma força conservativa, pode-se definir uma função energia potencial  $V(x, y, z)$ , estando  $V$  relacionado com a força  $F$  pelas equações:

$$F_x = - \frac{\partial V}{\partial x}; \quad F_y = - \frac{\partial V}{\partial y}; \quad F_z = - \frac{\partial V}{\partial z}, \quad (2.21)$$

dessa forma,

$$\mathbf{F}_i = - \frac{\partial V}{\partial r_i}, \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.22)$$

sendo,

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{r}_i} \right) = \frac{d}{dt} \left[ \frac{\partial}{\partial \dot{r}_i} \left( \frac{1}{2} \sum_{n=1}^3 m \dot{r}_n^2 \right) \right] = \frac{d}{dt} (m \dot{r}_i) = \frac{d}{dt} p_i = \dot{\mathbf{p}}_i. \quad (2.23)$$

Portanto,

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\partial T}{\partial \dot{r}_i} \right) = \dot{\mathbf{p}}_i, \quad (2.24)$$

resultando em:

$$\mathbf{F}_i = \dot{\mathbf{p}}_i. \quad (2.25)$$

Com isso, vemos que há uma equivalência entre as equações de Lagrange e as equações de Newton. Portanto, a equação de movimento de Euler-Lagrange, Eq. (2.16), torna-se Newtoniana, possuindo a seguinte forma:

$$\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i, \quad (2.26)$$

onde  $m_i$  é a massa do átomo  $i$ , e  $\mathbf{F}_i$  é a força que age no mesmo.

Para um sistema conservativo, podemos encontrar a força resultante que age em cada partícula do sistema em cada instante através do gradiente do potencial, definido por:

$$\mathbf{F}_i = \nabla_{\mathbf{r}_i} L = -\nabla_{\mathbf{r}_i} V. \quad (2.27)$$

Se o movimento for descrito com a ajuda das coordenadas generalizadas  $q_k$ , as derivadas da função de Lagrange em relação às velocidades generalizadas

$$p_k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}, \quad (2.28)$$

são chamadas impulsos generalizados.

A diferencial total da função de Lagrange em termos das coordenadas ( $q$ ) e velocidades ( $\dot{q}$ ) é:

$$dL = \sum_k \frac{\partial L}{\partial q_k} dq_k + \sum_k \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} d\dot{q}_k. \quad (2.29)$$

De maneira equivalente, podemos escrever

$$dL = \sum (\dot{p}_k dq_k + p_k d\dot{q}_k), \quad (2.30)$$

como vemos, as derivadas  $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k}$  são, por definição, os impulsos generalizados, e que as equações de Lagrange dão  $\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_k} = p_k$ . Escrevendo o segundo termo da Eq. (2.29) como

$$\sum p_k d\dot{q}_k = d \left( \sum p_k \dot{q}_k \right) - \sum \dot{q}_k dp_k, \quad (2.31)$$



e substituindo na Eq. (2.30), temos:

$$dL = \sum \dot{p}_k dq_k + d\left(\sum p_k \dot{q}_k\right) - \sum \dot{q}_k dp_k, \quad (2.32)$$

reagrupando convenientemente estes termos, encontramos:

$$d\left(\sum p_k \dot{q}_k - L\right) = \sum \dot{q}_k dp_k - \sum \dot{p}_k dq_k. \quad (2.33)$$

A quantidade afetada pelo sinal da derivada representa a energia do sistema. Nota-se que, está expressa em função das coordenadas e dos impulsos, ela é denominada função de Hamilton do sistema, sendo:

$$H(p, q, t) = \sum p_k \dot{q}_k - L. \quad (2.34)$$

Da igualdade

$$dH = \sum \dot{q}_k dp_k - \sum \dot{p}_k dq_k, \quad (2.35)$$

em que as variáveis independentes são as coordenadas e os impulsos, podemos deduzir as seguintes equações:

$$\dot{q}_k = \frac{\partial H}{\partial p_k}, \quad \dot{p}_k = -\frac{\partial H}{\partial q_k}, \quad (2.36)$$

estas equações de movimento são chamadas equações de Hamilton.

Como se trata de um potencial que não depende explicitamente do tempo, temos assim o Homiltoniano,  $H$ , igual à energia do sistema. Em coordenadas cartesianas as equações de Hamilton tornam-se:

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \quad (2.37)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla_{r_i} V = \mathbf{F}_i \quad i = 1, 2, 3. \quad (2.38)$$

Através da resolução de um sistema de  $3N$  equações diferenciais de segunda ordem, Eq. (2.20), onde  $N$  é o número de partículas do sistema, é possível encontrar as trajetórias das partículas. A solução desse conjunto de equações é convenientemente obtida por métodos de diferenças finitas. Existem vários métodos apropriados a cada classe de sistema. Para resolver essas equações diferenciais alguns algoritmos podem ser utilizados, como por exemplo o algoritmo de Verlet, Leap-frog e Verlet-velocidade [10, 19]. Estabelecidas as condições iniciais de posição e as respectivas velocidades moleculares num tempo  $t$ , o algoritmo a ser escolhido determina as posições e velocidades subsequentes [14].

Portanto, a Dinâmica Molecular fundamenta-se nos princípios das equações de movimento da Mecânica Clássica, onde determinaremos as possíveis configurações de um sistema molecular com o passar do tempo.

Neste trabalho, iremos utilizar a Dinâmica Molecular para gerar uma série de configurações de um conjunto de moléculas a uma determinada temperatura. A Dinâmica Molecular é realizada para uma supercélula obtida pela replicação da célula unitária nos três eixos cristalográficos. A esta supercélula aplica-se condições de contorno periódicas, onde formam um conjunto de condições de fronteiras. Estas condições são muitas vezes utilizadas para simular um grande sistema, modelando uma pequena parte que está longe de sua borda, que são geralmente empregadas para minimizar efeitos de fronteiras. O uso da Dinâmica Molecular no tratamento deste sistema, justifica-se devido ao grande número de átomos que precisamos levar em consideração.

## Capítulo 3

# Transporte de Cargas em Semicondutores Orgânicos

Neste capítulo, falaremos sobre o transporte de cargas em semicondutores bem como, os parâmetros importantes no processo de transferência de cargas entre moléculas orgânicas.

Muito tem sido discutido, desde os estudos iniciais de Aviram e Ratner, na Indústria e na Academia sobre a construção de dispositivos eletrônicos como retificadores e transistores à base de moléculas orgânicas. Esse estudo busca o desenvolvimento de modelos na Química Orgânica para a aplicação em sistemas eletrônicos. A produção de leitores eletrônicos (e-readers) flexíveis, iluminação por meio de lâmpadas que emitem luz através de superfície plana, células solares (como fonte de energia alternativa) e etiquetas de identificação por rádio frequência, são alguns exemplos da aplicabilidade desse material na eletrônica orgânica [1].

### 3.1 Semicondutores Orgânicos

A pesquisa em semicondutores iniciou-se ainda no século XIX com a observação feita por M. Faraday de que, diferentemente dos metais, sua resistência elétrica diminuía com o aumento da temperatura [20]. Os objetivos principais de pesquisas nesta área são a compreensão dos fenômenos físicos fundamentais, bem como a descoberta de novos materiais semicondutores, a fabricação e aprimoramento de novos dispositivos eletrônicos e etc.

Em 1947, Hiroo Inokuchi da Universidade de Tóquio começou sua pesquisa sobre a resistividade elétrica em materiais de carbono, um tipo de colóide sólido, esse foi um dos

primeiros passos para a investigação de semicondutores orgânicos. Inokuchi, em alguns experimentos com cobre e grafite em pó, notou a presença de condutividade elétrica. Essa descoberta levou a observação de que compostos aromáticos policíclicos, semelhantes a pedaços de grafite, podem também ser eletricamente condutores. Com isso, resolveu-se medir a resistência elétrica na Violantrona (do inglês, *Violanthrone*), ver Figura (3.1), que é um composto aromático policíclico condensado. Através da dissolução em ácido sulfúrico concentrado seguido por sublimação no vácuo, observou-se o aumento da pureza desse composto. A partir desses resultados, confirmou-se que mesmo os materiais orgânicos são também capazes de passar corrente elétrica [21].

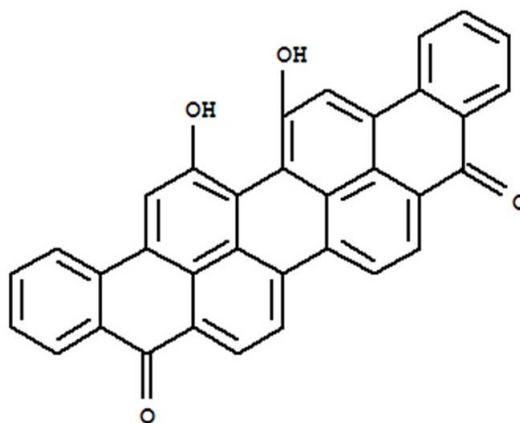


Figura 3.1: *Violantrona*.

E em 1954, o termo semicondutor orgânico foi pela primeira vez citado [22]. Já na década de 70 foi sintetizado os primeiros polímeros condutores e estabelecidos como materiais semicondutores orgânicos. Nosso estudo foi realizado em pequenas moléculas, cristais moleculares, sendo que esses materiais já tinham sido estudados ainda na década de 60, onde foi descoberto o fenômeno da eletroluminescência em cristais moleculares. Um dos objetivos de se estudar materiais orgânicos é a possibilidade de combinar em um único material as propriedades elétricas dos metais de semicondutores, que é a propriedade de conduzir corrente, com as propriedades dos plásticos: baixo peso, processabilidade, flexibilidade e síntese química.

A eletrônica orgânica tem se desenvolvido rapidamente nos últimos anos desde as pesquisas iniciais até a construção de dispositivos a base de moléculas que já são viáveis co-

mercialmente [23]. Tais dispositivos têm em comum que seu desempenho depende de quão eficiente é a injeção de portadores de carga e como são transmitidos em diferentes camadas orgânicas. Portanto, avanços importantes alcançados nesse campo estão relacionados com o aprimoramento da mobilidade dos portadores de cargas em moléculas orgânicas. Contudo, a incorporação de moléculas orgânicas em dispositivos eletrônicos tem apresentado ainda sérias limitações de estabilidade e processabilidade. Nessa fase, uma das principais necessidades é encontrar novos materiais semicondutores quimicamente estáveis [24].

Existem duas classes predominantes de semicondutores orgânicos: materiais de baixo peso molecular (cristais orgânicos, oligômeros, porfirinas, corantes e cristais líquidos) e polímeros.

Buscando novos sistemas moleculares para aplicação em eletrônica molecular, descobriu-se os triíndoles. São sistemas orgânicos baseados em plataformas de simetria  $C_3$  que apareceram como uma boa alternativa, pois já foi demonstrado que essa base é rica em elétrons e com isso resultará em altas mobilidades de buracos [25]. Neste trabalho, avaliamos os cálculos realizados nessa nova classe de semicondutores orgânicos baseados nessa plataforma, que se apresentam como sistemas promissores para o transporte de cargas.

## 3.2 Transporte de Cargas

O transporte de cargas em materiais semicondutores orgânicos, cujas moléculas constituintes estão unidas por interações fracas de van der Waals, é um parâmetro fundamental no funcionamento desses dispositivos. Com o uso de materiais orgânicos, alguns benefícios que podem ser alcançados são: o aumento da sua velocidade de funcionamento, a redução do consumo de energia e a redução do aquecimento excessivo dos materiais, como OLED (Diodo emissor de luz orgânica), OFET (transistores de efeito de campo) e células fotovoltaicas, que são campos de estudos bastante promissores [26].

Para a compreensão do transporte de cargas em cristais orgânicos, temos dois modelos: o modelo de Bandas e o modelo de *Hopping*. O modelo de Bandas ou transporte de estados eletrônicos coerentes é utilizado em cristais perfeitos [27]. No modelo de *Hopping* não temos arranjo cristalino periódico perfeito, logo, nosso trabalho foi baseado nesse modelo, pois avaliamos um sistema que possui uma certa desordem estrutural. Nesse modelo, verifica-se a presença de portadores de cargas localizados saltando de uma molécula a outra, ou seja, as cargas se movimentam em estados localizados. O modelo que explica o transporte

por *Hopping* é a taxa de transferência de elétrons. Sendo esta taxa dada pela equação semiclássica da teoria de Marcus [28], onde se explica a taxa de transferência de elétrons em reações de transferência de carga, essa equação é dada por:

$$K_{ET} = \frac{4\pi}{h} V_{if}^2 \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda k_b T}} \exp \left[ -\frac{(\lambda + \Delta G^0)^2}{4\lambda k_b T} \right]. \quad (3.1)$$

Nele, a curva de energia potencial de uma reação de transferência de elétrons para o estado inicial e final de um sistema, é representada por funções parabólicas, ver figura (3.2), [29]. Onde  $K_{ET}$  é a taxa de transferência de elétrons,  $V_{if}$  é o acoplamento eletrônico, ou a integral

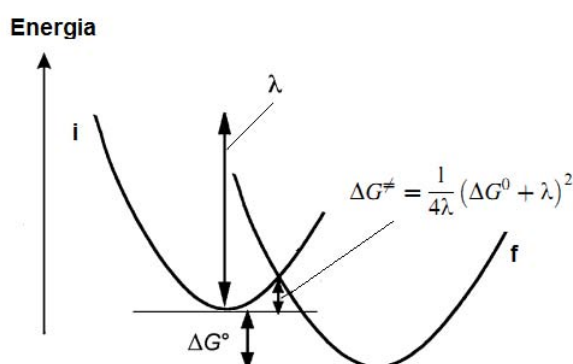


Figura 3.2: Curva de energia potencial de uma reação de transferência de elétrons, onde  $i$  e  $f$  indicam os estados iniciais e finais de um sistema, e  $\Delta G^\ddagger$  é a energia de ativação livre. Figura adaptada da referência [19].

de transferência eletrônica entre as moléculas doadora e aceitadora. O termo  $\lambda$  é a energia de reorganização para a transferência entre ambas as moléculas, que descreve a força de interação do elétron-fônon (vibração),  $\Delta G^0$  é a variação da energia livre de Gibbs durante a reação de transferência de cargas e  $k_b$  é a constante de Boltzmann. Sendo que a taxa de transferência eletrônica depende de dois parâmetros importantes: o acoplamento eletrônico  $V_{if}$  e a energia de reorganização  $\lambda$ . Sendo a taxa de transferência de elétrons proporcional à amplitude do acoplamento eletrônico ao quadrado.

A energia de reorganização  $\lambda$  é a soma da energia de reorganização intramolecular ou interna  $\lambda$  e a energia de reorganização externa (ambiente)  $\lambda_s$ :

$$\lambda_{tot.} = \lambda + \lambda_s. \quad (3.2)$$

Na figura abaixo, temos uma melhor descrição dessa energia de reorganização, vejamos por exemplo o cristal periódico do pentaceno.

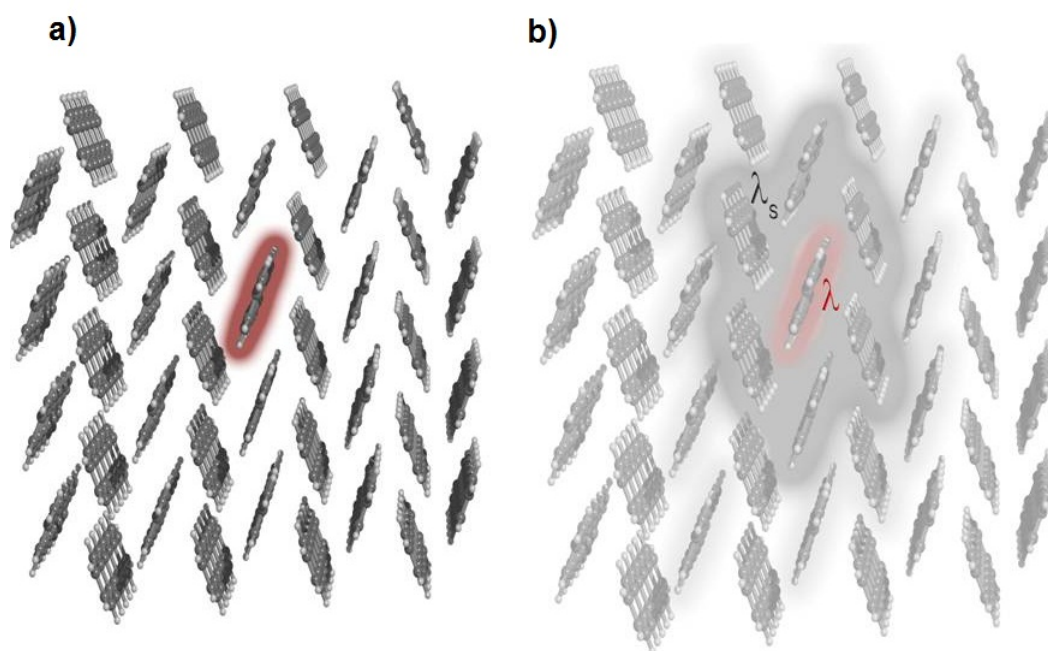


Figura 3.3: *Energia de reorganização do cristal Pentaceno: a) Molécula carregada e b) Energias de reorganização interna ( $\lambda$ ) e externa ( $\lambda_s$ ). Figura adaptada da referência [30]*

Veja que na Figura (3.3a) temos uma molécula carregada positivamente ou negativamente. A presença dessa carga irá polarizar muito fortemente todos os primeiros vizinhos e um pouco mais fracamente os segundos vizinhos e assim sucessivamente, ver Figura (3.3b). Essa polarização irá motivar um rearranjo dessas moléculas, permitindo que elas se aproximem ou se afastem, para isso será necessário uma certa energia, que é a chamada energia de reorganização externa ( $\lambda_s$ ).

A energia de reorganização interna ( $\lambda$ ) é a energia interna da molécula carregada, onde haverá também uma reorganização de suas ligações. A energia de reorganização interna (intramolecular) surge a partir da mudança na geometria de equilíbrio do doador e do aceitador para o ganho ou perda de carga eletrônica mediante a transferência de elétrons. Essa energia é a soma entre duas energias de relaxação  $\lambda^0$  e  $\lambda^1$ . A energia de reorganização externa é devido à polarização/relaxação nuclear ou eletrônica do meio circundante [2]. Não existe medida certa da energia de reorganização externa, então estimamos que ela varia da ordem de 500 meV. Já o valor da energia de reorganização interna depende da estrutura da molécula.

Outro parâmetro importante, que é o parâmetro que avaliamos neste trabalho, na transferência de cargas é o acoplamento eletrônico ( $V_{if}$ ), também conhecido como integral de transferência, que equivale à força de interações entre duas moléculas. Onde, temos um doador e um aceitador, o doador doa carga para o aceitador, como vemos na figura baixo.

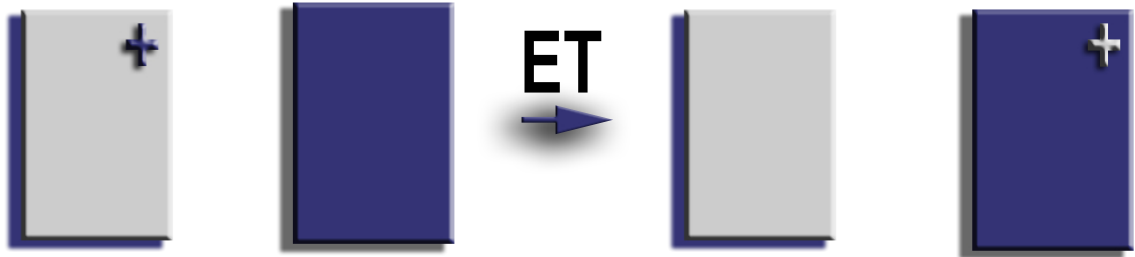


Figura 3.4: *Transferência Eletrônica entre o Doador e o Aceitador. Figura adaptada da referência [30]*

A energia potencial do sistema em dois estados que não interagem muito fortemente, pode ser descrita por:

$$H_{11} = \langle \eta_1 | \hat{H} | \eta_1 \rangle \text{ e } H_{22} = \langle \eta_2 | \hat{H} | \eta_2 \rangle, \quad (3.3)$$

onde  $\hat{H}$  é o Hamiltoniano do sistema. Podendo assim, definir uma função de onda para o estado inicial,  $\eta_1$ , e para o estado final,  $\eta_2$ . Logo, não é necessário calcular o acoplamento eletrônico para que o sistema saia do estado final para o estado inicial.

Quando há interação, o acoplamento pode ser expresso em termos das funções de onda que descrevem os orbitais moleculares de um sistema molecular. Portanto, definimos o acoplamento eletrônico como o elemento de matriz Hamiltoniano fora da diagonal entre estados diabáticos inicial e final no processo de transporte [31]:

$$V_{if} = \langle \psi_i | H | \psi_f \rangle, \quad (3.4)$$

onde o operador  $H$  descreve as interações intermoleculares, e  $\psi_i$  e  $\psi_f$  equivalem às funções de onda referentes aos dois estados eletrônicos.



Uma das estratégias para calcular esse parâmetro, é o cálculo direto do elemento de matriz fora da diagonal. Neste trabalho, utilizaremos o programa Qchem e a aproximação do acoplamento direto (do inglês, *direct coupling*). O acoplamento direto trata os estados de cálculo quânticos como estados de carga localizada, objetivando a resolução de forma direta do Hamiltoniano fora da diagonal,  $H_{if}$ , e do elemento de matriz overlap,  $S_{if}$  [32]. O valor típico do acoplamento eletrônico é da ordem de 0-100 meV em semicondutores orgânicos.

Sabendo os valores desses parâmetros, o acoplamento eletrônico e a energia de reorganização, é possível encontrar a taxa de transferência de elétrons, utilizando a teoria de Marcus [33]. Particularmente, neste trabalho, visamos a análise quantitativa do impacto das vibrações no acoplamento eletrônico. Portanto, evidenciaremos o valor do acoplamento eletrônico entre pequenas moléculas, em particular, derivados do triindole.

Buscando novos materiais semicondutores orgânicos, novos candidatos aparecem com características importantes, tais como a autocorreção de defeitos estruturais. Esse é o caso dos cristais líquidos, formados por pilhas colunares de moléculas com a capacidade de corrigir defeitos estruturais que contribuem para a redução da mobilidade. Esta capacidade, no entanto, pode estar associada à uma maior variação do acoplamento eletrônico entre as unidades da pilha [8]. Esta variação do acoplamento eletrônico está associada às vibrações intra e intermoleculares.

O estudo do impacto causado pelas vibrações no acoplamento eletrônico é de grande importância para a avaliação destes novos sistemas, uma vez que a propriedade de autocorreção pode ser interessante pelo lado da correção dos defeitos, mas prejudicial pelo outro, ou seja, do impacto na mobilidade dos portadores. Sendo essa mobilidade, a facilidade com que a carga se move ao longo da molécula sob a ação do campo elétrico, e é definida como sendo a razão entre a velocidade de deslocamento da carga  $v$ , e a intensidade do campo elétrico aplicado  $E$  [34], ou seja,

$$\mu = \frac{v}{E}. \quad (3.5)$$

Nesta dissertação, nosso objetivo é o de avaliar qual o impacto das vibrações, de uma nova família de alta mobilidade de semicondutores orgânicos do tipo-  $\pi$  baseada no triindole estendido em sistemas  $\pi$ -conjugados, no acoplamento eletrônico [35].

### 3.3 Triindoles e seus Derivados

Triindole (Heptacyclic 10,15-dihydro-5*H*-diindolo [3,2-*a* : 3,2-*c*]carbazole), ver Figura (3.5a), composta por três indoles. É uma molécula plana e  $\pi$ -conjugada que se mostra como uma promissora candidata ao transporte de cargas [24]. Sua estrutura possui três carbazóis que compartilham o mesmo anel central, veja a Figura (3.5b). Sua topologia discótica, ver Figura (3.6), induz organização ordenada devido ao empilhamento, de forma a favorecer a sobreposição de  $\pi$ -orbitais, facilitando assim, um maior acoplamento eletrônico entre as unidades e, por conseguinte, a maior mobilidade de portadores de cargas [36].

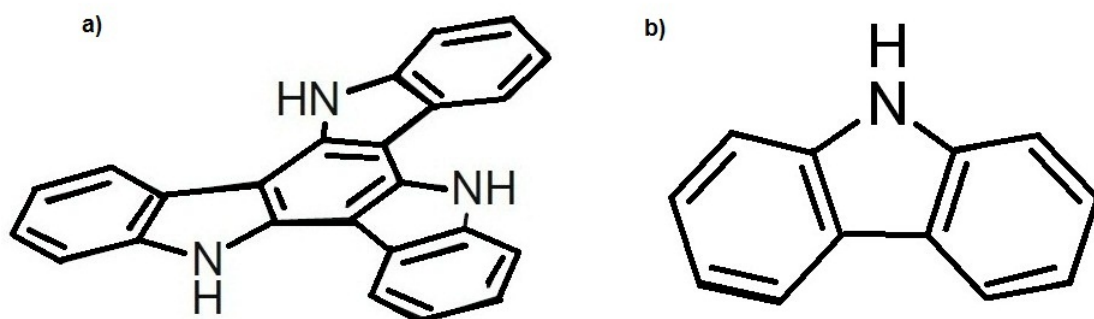


Figura 3.5: a) *Triindole* e b) *Carbazol*.

A topologia discótica estendida em sistemas  $\pi$ -conjugados e a facilidade de sua funcionalização, ver Figura (3.6), são algumas das características que favoreceram o uso do triindole em dispositivos na eletrônica orgânica. Com a vantagem de que seu uso pode levar a um aumento do desempenho dos dispositivos à base de semicondutores orgânicos. No que diz respeito à funcionalização, pode-se observar a existência de propriedades optoeletrônicas (que baseiam-se em efeitos quânticos da luz em materiais semicondutores) e a organização supramolecular (está relacionada com interações não-covalentes fracas, tais como as interações de van der Waals).

A relação deste sistema aromático (Triindole) com o conhecido transportador de buracos (carbazol), juntamente com sua estrutura  $\pi$ -estendida, permitem aos triindoles serem candidatos importantes para a eletrônica orgânica. Uma das características importantes desse sistema é a formação de pilhas de moléculas altamente ordenadas e com separação intramolecular curta. Estas características favorecem o transporte de elétrons tornando possível a obtenção de um bom semicondutor orgânico.

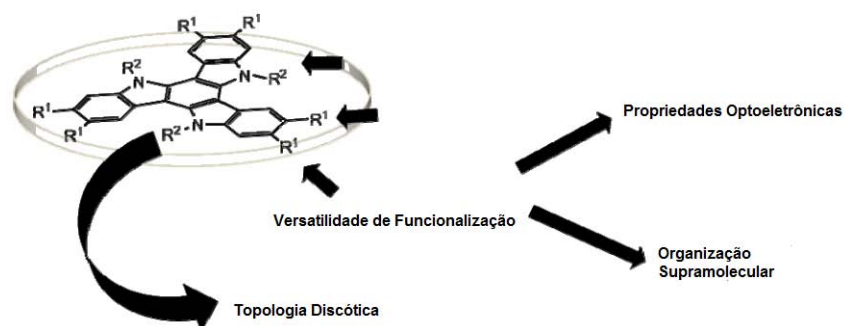


Figura 3.6: *Característica do Triindole. Figura adaptada da referência [35]*

Em relação às propriedades eletrônicas, os monocristais orgânicos oferecem uma boa oportunidade para investigação da relação entre as propriedades e estrutura desse material, permitindo assim, a compreensão do mecanismo de transporte de cargas em materiais orgânicos.

# Capítulo 4

## Metodologia

O objetivo deste capítulo é apresentar a metodologia utilizada no trabalho: a Dinâmica Molecular Clássica. Para isso utilizamos um protocolo (Apêndice B) onde temos todos os parâmetros fundamentais para que pudéssemos obter resultados favoráveis a nossa pesquisa. Usamos a Dinâmica Molecular em conjunto com o Campo de Força COMPASS (implementado no pacote computacional *Materials Studio V.6.1*).

Com o intuito de avaliarmos o impacto das vibrações intra e intermoleculares nas propriedades de transporte de triindoles e seus derivados, utilizamos a Dinâmica Molecular para gerar uma série de configurações para uma dada temperatura, o que permite quantificar, para um dado sistema, o efeito dessas vibrações no transporte de cargas entre moléculas. Essa Dinâmica Molecular leva em conta o ambiente cristalino, que é simulado com o uso de uma supercélula sob condições de contorno periódicas. Esta abordagem pode ser utilizada como um auxílio na caracterização do transporte de carga e processos de transferência de energia em semicondutores orgânicos.

A princípio, usa-se uma simulação de Mecânica Molecular para testar se o Campo de Força que temos disponível no software utilizado (*Materials Studio V 6.1*) descreve adequadamente o sistema sob investigação. Como a molécula de interesse (triindole) tem simetria  $C_3$  e é plana, um caminho aceitável para validar o Campo de Força (COMPASS) é pela comparação dos comprimentos de ligações em apenas uma unidade do carbazol (Figura 4.1). A partir da comparação entre a geometria Raio-X [7] e a geometria otimizada com a utilização do Campo de Força, avaliaremos o erro percentual,  $(\Delta x)$ , que indicará a capacidade desse campo em descrever o sistema de interesse. Após validarmos o Campo de Força, criamos então uma supercélula e procedemos com a simulação via Dinâmica

Molecular.

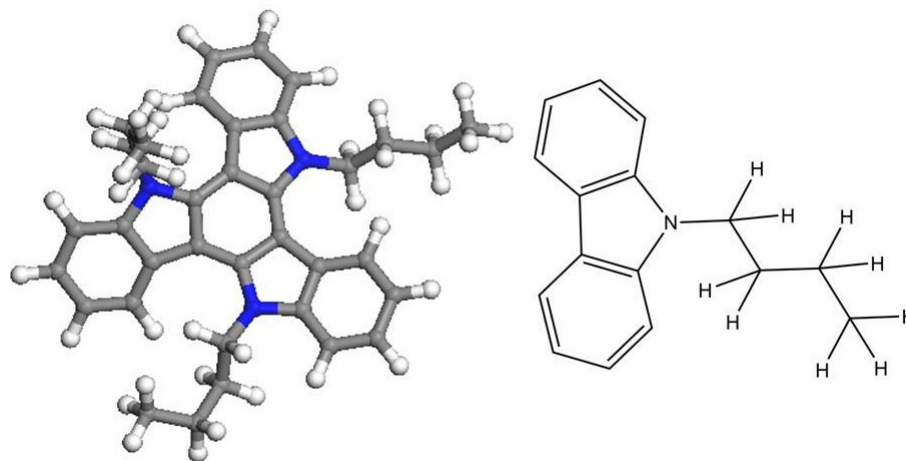


Figura 4.1: Carbazol utilizado na validação do campo.

Antes de começarmos a Dinâmica Molecular, alguns parâmetros e cuidados devem ser tomados, tais como verificar os tipos de ligações, o Campo de Força, a temperatura, as interações, o método de soma, etc. No Apêndice B temos um protocolo que mostra todos os parâmetros envolvidos na Dinâmica Molecular.

A importância de se verificar os tipos de ligações está relacionada à contribuição das vibrações dessas ligações durante a Dinâmica Molecular, no que diz respeito ao Campo de Força, pois existe uma contribuição dos potenciais ligados, que estão associados aos comprimentos das ligação interatômicas. Após verificarmos as ligações, é necessário a quebra da simetria do cristal, utilizando o "*Make P1*", que remove toda a simetria do cristal ou de sua superfície atual mantendo a sua periodicidade translacional, para que as moléculas possam se movimentar com liberdade. A periodicidade da caixa é mantida no ambiente de simulação. Nosso objetivo seguinte é o de reconstruir o cristal, aplicando o módulo "*Re-build Crystal*", onde especificamos a estrutura do cristal e o reconstruímos de acordo com os parâmetros apropriados para nosso cálculo, como por exemplo, o tamanho do ambiente cristalino, que são os parâmetros da caixa.

Outra etapa importante da simulação é a escolha do Campo de Força, este é escolhido de acordo com o resultado da validação discutida anteriormente. Os resultados da Mecânica e Dinâmica molecular dependem do Campo de Força utilizado. Portanto, a escolha correta do

Campo de Força é de vital importância a fim de obter bons resultados a partir de cálculos de energia. Concluído esses primeiros passos, iremos minimizar a geometria do sistema para ser usada na validação do Campo de Força.

Finalmente, criamos a supercélula a partir da célula unitária. O cristal usado na simulação da Dinâmica Molecular foi criado a partir da reprodução da célula unitária  $n$  (3) vezes ao longo do eixo A,  $m$  (3) vezes ao longo do eixo B e  $x$  (4) vezes ao longo do eixo C, como vemos abaixo.

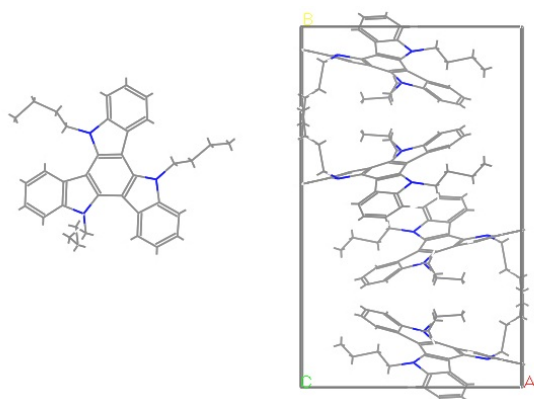


Figura 4.2: *Célula Unitária*.

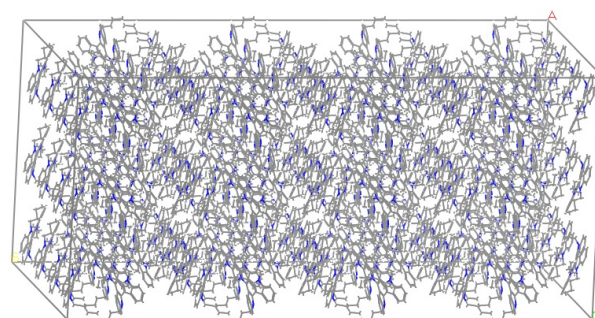


Figura 4.3: *Supercélula*.

Criada a supercélula, partimos portanto para a simulação da Dinâmica Molecular. Neste passo, utilizamos de alguns parâmetros que são de suma importância para nossos resultados. No módulo da Dinâmica Molecular (*Discover Dynamics*), usamos o *ensemble* NVT, nele, a temperatura, o volume e o número de moléculas são mantidos fixos. O volume é constante, mantendo-se fixas as dimensões da caixa de simulação. Portanto, esse *ensemble* é imprescindível para a etapa de termalização do sistema, ou seja, aquela fase inicial da simulação em que a estrutura e a dinâmica do sistema precisam ser ajustadas, para corresponder ao estado termodinâmico de interesse.

Outro parâmetro também importante em nossa simulação é a quantidade de passos da Dinâmica Molecular (aqui estávamos salvando uma configuração a cada 200 passos). Em nossa simulação usamos um tempo de 120,0 *ps*, pois queremos um tempo grande para a simulação, no qual obtemos ao total 120000 iterações, quanto maior esse número de passos melhor representadas serão as vibrações do sistema. Em nosso trabalho, paramos a simulação em 113000 iterações, devido ao grande tempo computacional utilizado na simulação.

Com isso, obtivemos 567 quadros para o estudo das propriedades de transporte, no qual obtemos 1 quadro a cada 200 passos.

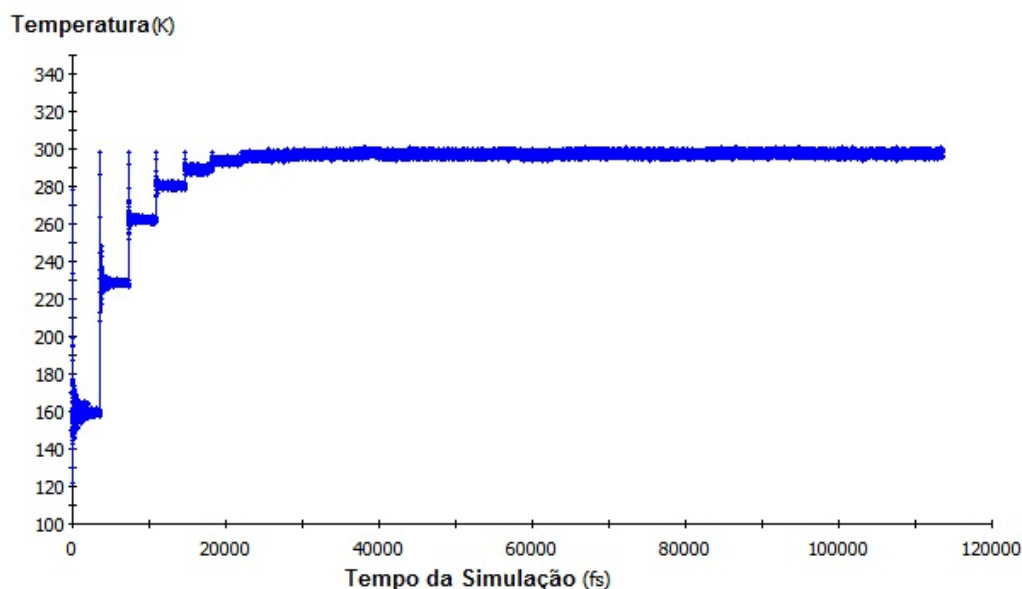


Figura 4.4: *Tempo de Simulação do Sistema.*

No gráfico da temperatura vs o tempo da simulação (Figura 4.4), podemos entender que o tempo total da simulação está em torno de  $113.000\text{ fs}$  (uma iteração a cada  $1\text{ fs}$ ), pois obtivemos 567 passos. Quanto maior o tempo de simulação mais rica será nossa análise estatística do acoplamento eletrônico para o sistema estudado. Então, utilizamos um valor alto para que o sistema tenha tempo para se deslocar por todo o espaço de fase e assim possamos registrar, através de instantâneos, as possíveis geometria das moléculas para o cálculo do acoplamento. Em outras palavras, podemos dizer que a cada 200 passos da dinâmica, extraímos uma "foto". Em seguida o cálculo do acoplamento é feito em todas as "fotos".

Na conclusão da Dinâmica Molecular, obtemos um arquivo com todas as trajetórias do sistema em função das coordenadas do mesmo. O próximo objetivo, será separar os dímeros mais centralizados, pois estes, estão mais protegidos dos efeitos de bordas da nossa caixa de simulação onde está contida a supercélula, como podemos ver Figura (4.5). Estes são

separados da supercélula para que possamos fazer o cálculo do acoplamento eletrônico.

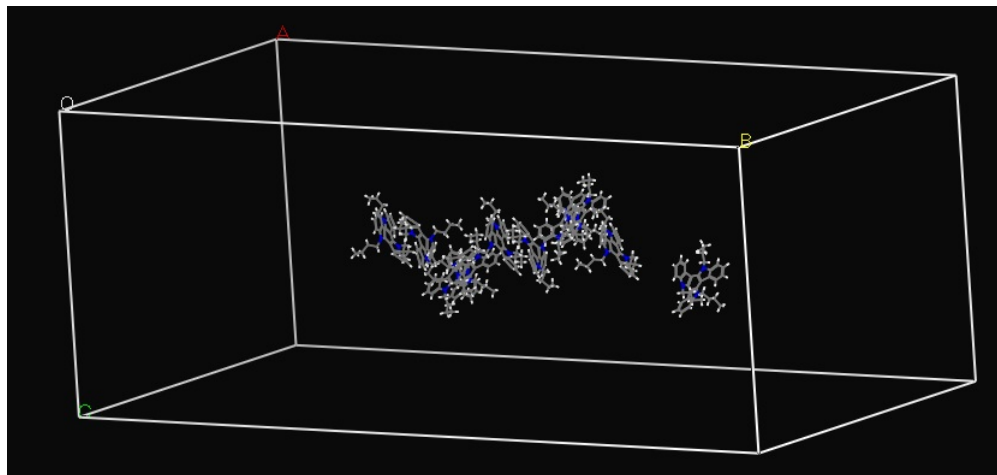


Figura 4.5: *Dímeros Centrais*.

Após o cálculo do acoplamento eletrônico para cada um dos dímeros selecionados, realizamos uma análise da média do desvio padrão e da integral de transferência entre as moléculas. Isso nos permite quantificar o impacto de tal estratégia na redução do deslocamento relativo entre as moléculas e no acoplamento eletrônico ou a integral de transferência, que poderão ser utilizados na estimativa da mobilidade dos portadores de cargas.



# Capítulo 5

## Resultados e Discussões

Neste capítulo, apresentaremos os resultados do acoplamento eletrônico entre duas moléculas derivadas do triindole. Avaliaremos os valores das matrizes usadas para encontrar a solução do acoplamento efetivo, que é a propriedade de interesse e a estatística destes valores, para analisar o efeito das vibrações. Ainda neste capítulo, faremos uma descrição dos procedimentos computacionais que foram utilizados para o cálculo do acoplamento. Em seguida, discutiremos os valores dos resultados obtidos nos dímeros. Por fim, através de um histograma, obteremos o valor médio, o desvio padrão e outros valores importantes para nosso estudo.

### 5.1 Validação do Campo de Força

Como já discutimos anteriormente na metodologia, para que possamos prosseguir com a Dinâmica Molecular, precisamos antes validar o Campo de Força (COMPASS). Esta validação foi realizada através da comparação entre as geometrias otimizadas da molécula do carbazol, ver Figura (5.1), que é basicamente 1/3 da molécula derivada do triindole. Portanto, rotulamos ao total 28 comprimentos de ligação da unidade e então comparamos suas geometrias. Outra forma que buscamos comparar está relacionada com os parâmetros de rede do cristal. Nele, comparamos os comprimentos ( $a$ ,  $b$  e  $c$ ) da célula otimizada com a célula não otimizada e os ângulos ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ ).

Na Tabela 5.1, temos a comparação entre as ligações extraídas da estrutura resolvida experimentalmente (Raio-X) e a geometria otimizada com o Campo de Força (*Optimized COMPASS*), e o erro percentual ( $\Delta x$ ), tendo o resultado experimental como exato.

Ligação	Raio-X (Å)	COMPASS (Å)	$\Delta x\%$
1	1,4013	1,4011	0,014
2	1,3883	1,3882	0,007
3	1,4074	1,4065	0,063
4	1,3886	1,3883	0,021
5	1,4040	1,4031	0,064
6	1,3930	1,3929	0,007
7	1,4266	1,4257	0,063
8	1,3858	1,3847	0,079
9	1,4024	1,4011	0,092
10	1,3945	1,3936	0,064
11	1,4066	1,4064	0,014
12	1,4114	1,4113	0,007
13	1,3944	1,3937	0,050
14	1,4019	1,3998	0,149
15	1,4160	1,4154	0,042
16	1,4904	1,4886	0,120
17	1,5337	1,5312	0,163
18	1,5327	1,5308	0,123
19	1,5278	1,5264	0,091
20	1,1013	1,1004	0,081
21	1,0996	1,0993	0,027
22	1,1011	1,1011	0,000
23	1,1039	1,1042	-0,027
24	1,1038	1,1035	0,027
25	1,1033	1,1028	0,045
26	1,1030	1,1036	-0,054
27	1,1004	1,0995	0,081
28	1,0995	1,0993	0,018

Tabela 5.1: Validação do campo de força COMPASS.

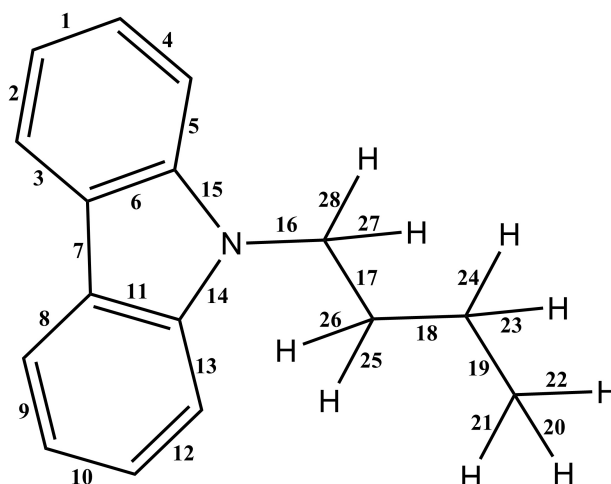


Figura 5.1: Carbozol - Molécula utilizada na verificação da compatibilidade do campo de força.

Após essa otimização, observamos que o maior desvio foi de  $1,5312\text{\AA}$ , que representa um erro de  $0,163\%$ , sugerindo que o Campo de Força COMPASS é apropriado para descrever as interações intramoleculares.

Para verificarmos os parâmetros de rede no sistema, comparamos os comprimentos e os ângulos da célula unitária do cristal, antes e depois, da otimização com o Campo de Força. Após a otimização, obtemos os seguintes valores para os parâmetros de rede, bem como os comprimentos e os ângulos, veja os valores abaixo.

Comprimento( $\text{\AA}$ )	Não Otimizado	Otimizado
a	12,5607	12,5606
b	22,0520	22,0520
c	10,0153	10,0152

Tabela 5.2: Comprimentos dos parâmetros de rede do sistema não otimizado (Raio-X) e otimizado usando o campo de força COMPASS.

Na tabela acima, vemos que os valores do comprimento no sistema após a otimização foi bem insignificante. Portanto, o Campo de Força é válido em relação aos comprimentos dos parâmetros de rede do sistema.

Observemos agora os valores dos ângulos (graus), veja a tabela abaixo:

Ângulos(graus)	Não Otimizado	Otimizado
$\alpha$	90,000	90,000
$\beta$	90,442	90,442
$\gamma$	90,000	90,000

Tabela 5.3: *Ângulos dos parâmetros de rede do sistema não otimizado (Raio-X) e otimizado usando o campo de força COMPASS.*

Na tabela acima, podemos observar que também não houve mudança nos ângulos após a otimização do sistema com o Campo de Força. Portanto, podemos concluir que esse Campo de Força pode ser utilizado na Dinâmica Molecular, uma vez que não há mudança significativa na geometria do sistema de interesse. Tendo comprovado a validade do Campo de Força, procedemos com simulação via Dinâmica Molecular.

## 5.2 Procedimentos Computacionais

O cálculo do acoplamento foi realizado no pacote computacional Qchem 4.1, que realiza o cálculo do acoplamento direto. Utilizamos também alguns *scripts* em nosso trabalho, tais *scripts* foram utilizados para extrair os dímeros da supercélula (Apêndice A.1) e preparar o input para o cálculo do acoplamento (Apêndice A.2) que será realizado pelo Qchem.

Após a aplicação da Dinâmica Molecular no sistema de interesse, obtemos ao final um arquivo com todas as trajetórias. Com essas trajetórias, separamos alguns dímeros da supercélula (Figura 5.2) mais centralizados, que serão utilizados para o cálculo do acoplamento eletrônico. Com os dímeros separados da supercélula procederemos com o cálculo do acoplamento eletrônico entre essas moléculas.

No *script* (Apêndice A.1) para extrair os dímeros, extraímos da supercélula a geometria dos dímeros, ou seja, todas as configurações destes que serão usados no cálculo do acoplamento. Após executarmos esse *script*, obtemos todos os arquivos que correspondem às configurações das moléculas em cada quadro de trajetória e a quantidade de pontos (quadros) que foram gerados durante a simulação da Dinâmica Molecular.

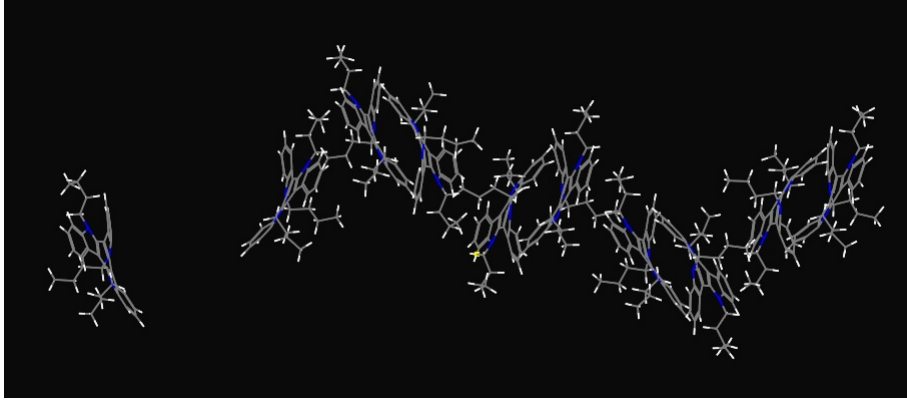


Figura 5.2: *Dímeros extraídos da supercélula.*

Ao total obtemos 567 arquivos e passamos então para o cálculo do acoplamento eletrônico em cada dímero do sistema.

Para preparar o sistema para o cálculo do acoplamento, utilizamos um *script* (Apêndice A.2), então o Qchem realiza o cálculo do acoplamento que o faz pelo método chamado *coupling direct*. Esse acoplamento é feito diretamente usando determinantes de carga localizada.

Nesse cálculo, um elétron é localizado inicialmente no doador (D) e em um estado final torna-se aceitador (A), como já foi explicado no Capítulo 3, então temos:



Onde, a equação secular que descreve esses dois estados eletrônicos iniciais e finais podem ser descritos por:

$$\begin{pmatrix} H_{ii} - S_{ii}E & H_{if} - S_{if}E \\ H_{if} - S_{if}E & H_{ff} - S_{ff}E \end{pmatrix} = 0, \quad (5.2)$$

onde  $S_{if} = \langle \psi_i | \psi_f \rangle$ ,  $H_{ii} = \langle \psi_i | H | \psi_i \rangle$ ,  $H_{ff} = \langle \psi_f | H | \psi_f \rangle$ , e  $E$  é o autovalor de energia. Os elementos fora da diagonal da matriz Hamiltoniana efetiva,  $H_{if} = \langle \psi_i | H | \psi_f \rangle$ , representa o acoplamento eletrônico entre as moléculas, sendo definido por

$$V = H_{if}^{efe} = \frac{H_{if} - S_{if}(H_{ii} + H_{ff})/2}{1 - S_{if}^2}. \quad (5.3)$$

Normalmente, quando os estados iniciais e finais não são normalizados, o acoplamento pode ser escrito na seguinte forma:

$$V = \sqrt{S_{ii}S_{ff}} \times \frac{H_{if} - S_{if}(H_{ii}/S_{ii} + H_{ff}/S_{ii})/2}{S_{ii}S_{ff} - S_{if}^2}. \quad (5.4)$$

Assim, o Qchem resolve a Eq. (5.4) para o cálculo do acoplamento eletrônico, obtendo assim, o acoplamento efetivo entre as moléculas.

### 5.3 Resultados do Acoplamento Eletrônico

Neste ponto, abordaremos os resultados do acoplamento eletrônico nos dímeros extraídos da supercélula. Abaixo, temos as disposições dos dímeros, no qual separamos um dímero onde as moléculas estavam consideravelmente distantes uma da outra.

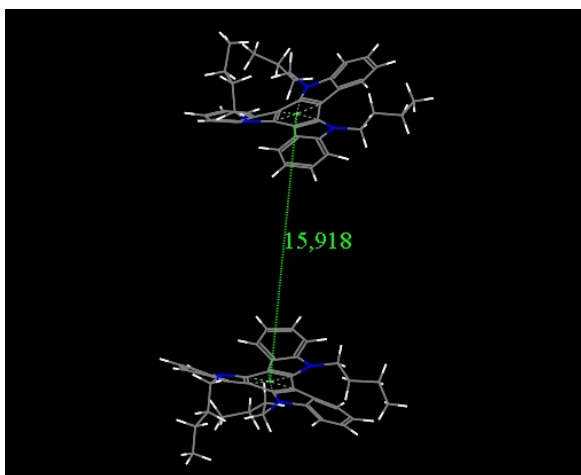


Figura 5.3: *Distância entre os centróides.*

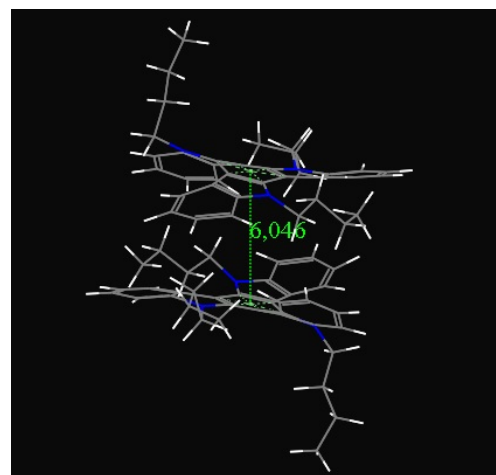


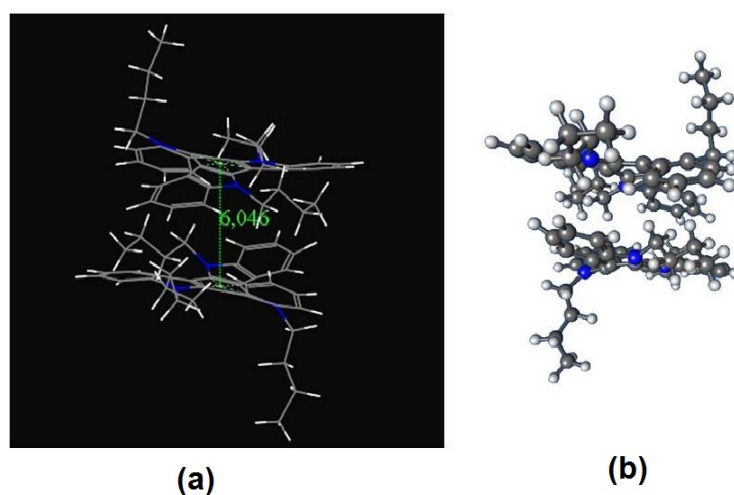
Figura 5.4: *Dímeros restantes.*

No primeiro dímero à esquerda (Figura 5.3), temos por distância intermolecular o valor de  $15,918\text{\AA}$  (distância entre os centróides das moléculas), diferentemente dos dímeros restantes (Figura 5.4) onde obtivemos  $6,0466\text{\AA}$  de distância de uma molécula a outra. Como podemos observar na Tabela (5.4), obtivemos valor zero(0) nas matrizes  $H_{if}$  e  $S_{if}$ , substituindo o valor dessas matrizes na Eq. (5.4), obteremos o valor do acoplamento efetivo zero (0). Esse valor resulta da distância intermolecular no dímero, pois o acoplamento entre as moléculas é proporcional à distância em que elas se encontram uma da outra, de forma que se essa distância for grande, não haverá interação das funções de onda do sistema (*overlap*  $S_{if}$ ).

Matrizes (a.u)	Dímer002	Dímer003	Dímer004	Dímer225	Dímer567
$H_{if}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
$S_{if}$	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Acoplamento Efetivo (meV)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Tabela 5.4: *Valores das Matrizes.*

Passamos portanto para a análise dos dímeros no qual obtivemos valores significativos para o acoplamento eletrônico. Na Figura (5.5), apresentamos como as moléculas estão dispostas uma com relação a outra, sendo que a distância entre os centróides foi de 6,046Å.

Figura 5.5: *Distância entre os centróides (a) e disposição dos dímeros (b).*

Como nosso acoplamento é com base no modelo por *hopping*, quanto mais distantes as moléculas estiverem uma da outra, menor será o acoplamento entre elas. Avaliaremos agora os valores do acoplamento em alguns pontos (cada *snapshot*) obtidos durante a Dinâmica Molecular.

Aqui temos os valores das matrizes que o Qchem resolve para obter o acoplamento efetivo nos dímeros. Na tabela abaixo (Tabela 5.5), vemos que os valores do acoplamento no dimer002 e dimer567 estão na ordem de 50 meV. Isso possivelmente se deve ao fato de que as moléculas estavam em posições bem parecidas tanto no dimer002 como no dimer567

em algum momento da Dinâmica. Todas as matrizes foram utilizadas para a resolução do acoplamento efetivo, sendo que as matrizes  $H_{ii}$  e  $H_{ff}$  estão relacionadas com as energias totais do sistema e estão em torno de 16000.00 Hartree ( que é a energia em unidades atômicas), e as matrizes  $S_{if}$ ,  $S_{ii}$  e  $S_{ff}$  referem-se a sobreposição das funções de onda do sistema (*overlap*). Substituindo todas as matrizes na Eq. (5.4) encontramos o valor do acoplamento em cada *snapshot* resultante da Dinâmica Molecular.

Matrizes (a.u)	Dímer002	Dímer003	Dímer004	Dímer225	Dímer567
$H_{if}$	-94,4803	17,5264	-110,7781	6,2035	81,9339
$S_{if}$	0,0054	-0,0010	0,0064	-0,0003	-0,0047
$H_{ii}$	-15927,3421	-15877,3822	-15793,8333	-15414,4484	-15045,3590
$S_{ii}$	0,9253	0,9195	0,9149	0,8900	0,8690
$H_{ff}$	-15922,2685	-15859,0015	-15784,3075	-15451,9144	-15041,0464
$S_{ff}$	0,9250	0,9184	0,9143	0,8922	0,8687
Acoplamento Efetivo (meV)	-55,2876	11,3163	-67,8023	3,9036	51,3899

Tabela 5.5: *Comparativo entre os valores de matrizes e acoplamento efetivo entre alguns pontos da trajetória do dímero.*

Cada dímero (002,003,004,225 e 567) corresponde a um instantâneo obtido da dinâmica. Cada arquivo de saída nos fornece todos os dados que foram utilizados no cálculo, bem como o tipo de método usado no cálculo, neste caso, usamos o método Hartree-Fock. O uso desse método justifica-se porque estamos trabalhando com um sistema de muitos elétrons e ele nos fornece uma boa solução aproximada para nosso problema. Nesse método, busca-se uma solução aproximada para o estado fundamental de um sistema de elétrons numa molécula considerando apenas um determinante de Slater [37]. Obtemos também o tipo de base usada no cálculo, neste trabalho usamos o conjunto de base 6-31G estendida por uma função de polarização adicionada, ou seja, 6-31G(d), e as matrizes resolvidas no cálculo do acoplamento efetivo. Em cada instante obtivemos valores diferentes para o acoplamento efetivo, bem como para cada matriz. Na tabela 5.5, vemos que existe diferença para os valores de acoplamento, por exemplo, no dimer225 tivemos um valor de 3,9036 meV



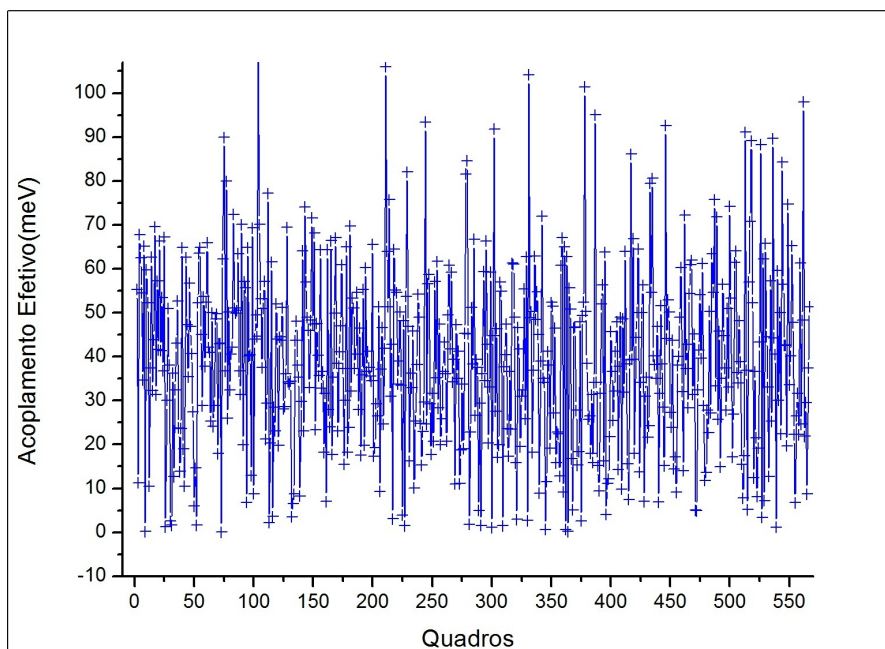


Figura 5.6: Gráfico do acoplamento efetivo no dímero.

para o acoplamento, enquanto que para o dimer004 obtivemos um valor de  $-67,8023$  meV, isso possivelmente se deve às diferentes configurações do sistema no decorrer da Dinâmica Molecular.

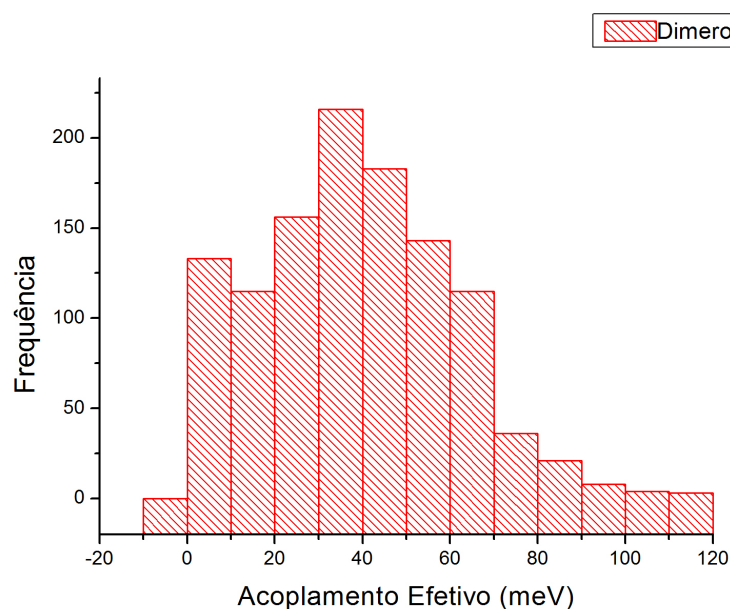
No Gráfico 5.6, temos alguns dos valores do acoplamento efetivo computado. Nele, temos todos os instantâneos resultantes da Dinâmica Molecular. Pode-se afirmar que os valores de acoplamento no sistema está dentro do valor aceitável para um semiconductor orgânico, que é entre 0-100 meV. O valor médio desses acoplamentos está em torno de 37 meV. Em alguns pontos obtivemos valores maiores que 100 meV, isso possivelmente se deve à distância em que as moléculas se encontravam em algum momento da dinâmica.

Para entendermos melhor, especificamos dois valores altos (dimer104 e dimer562), um valor médio (dimer295) e dois valores baixos (dimer539 e dimer052) das matrizes e do acoplamento efetivo. Aqui (Tabela 5.6), vemos que a diferença entre o maior valor de acoplamento (111,1405 meV) e o menor valor (1,6117 meV), está nas matrizes  $H_{if}$  e  $S_{if}$ , e provavelmente, as moléculas estavam mais próximas uma da outra no dimer104 obtendo assim um acoplamento maior. E claro, se elas estão mais próximas haverá uma interação maior das funções de onda, resultando em um valor considerável para a *overlap* ( $S_{if}$ ).

Matrizes (a.u)	Dímer104	Dímer562	Dímer295	Dímer539	Dímer052
$H_{if}$	175,5628	147,2799	98,4340	-2,1662	4,6197
$S_{if}$	-0,0101	-0,0084	-0,0056	0,0001	-0,0002
$H_{ii}$	-15016,9353	-14380,6410	-15346,8312	-16034,1277	-14993,0179
$S_{ii}$	0,8670	0,8272	0,8873	0,9305	0,8662
$H_{ff}$	-15032,5272	-14403,0685	-15353,3670	-16033,9885	-14985,6809
$S_{ff}$	0,8679	0,8285	0,8877	0,9305	0,8658
Acoplamento Efetivo (meV)	111,1405	98,0150	66,3246	-1,1627	1,6117

Tabela 5.6: *Comparativo entre os valores das matrizes.*

De posse de todos os valores de acoplamento eletrônico no referido dímero, podemos então traçar um histograma com todos os valores, a fim de determinar o impacto da Dinâmica Molecular no acoplamento eletrônico. Ele servirá para nossa análise estatística, onde nos permitirá obter a frequência com que os valores do acoplamento se fazem presentes.

Figura 5.7: *Histograma do Acoplamento Efetivo.*

O histograma foi gerado com a utilização de todos os valores do acoplamento a fim de determinar o desvio padrão, que é a medida mais comum do acoplamento eletrônico nos sistemas. Como queremos fazer uma análise estatística, utilizando vários dímeros da supercélula e avaliamos o impacto das vibrações através do acoplamento em cada dímero. Com isso, construímos o histograma com todos os valores de acoplamento recolhidos.

Neste histograma (Figura 5.7), temos as frequências em que ocorre os valores de acoplamento, onde cada barra equivale ao intervalo de um determinado valor. De posse desse histograma, fizemos um ajuste para a gaussiana, e assim obtemos o desvio padrão, valores máximos, médios e mínimos, e a largura à meia altura (FWHM). Com o ajuste, obtemos a curva da figura (5.8).

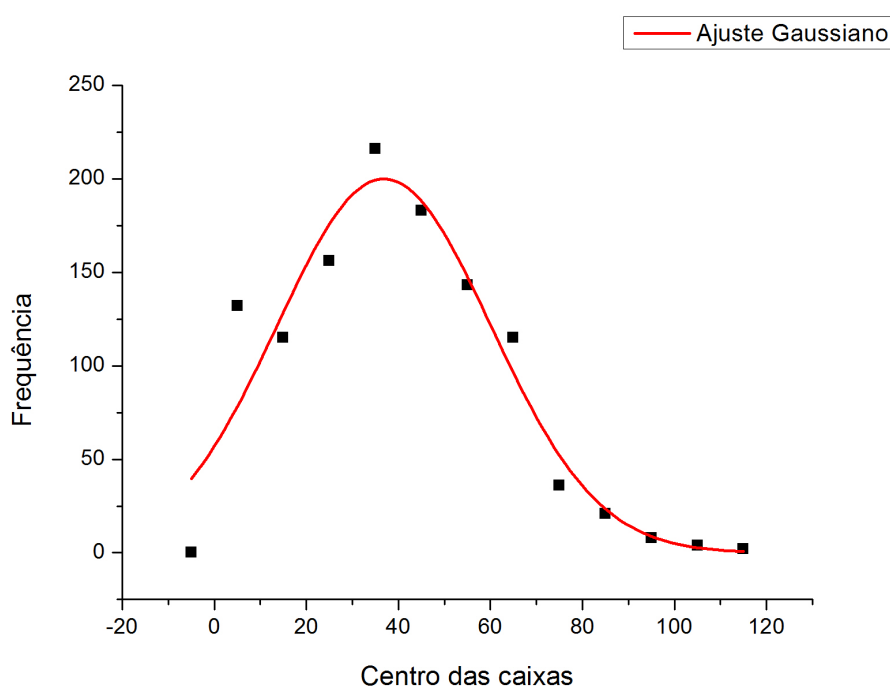


Figura 5.8: *Ajuste do histograma para a gaussiana.*

Esse ajuste nos fornece os valores dos parâmetros como:  $y_0$ ,  $x_c$ ,  $w$ ,  $A$ ,  $\sigma$ ,  $FWHM$  e Altura do pico. Onde,  $y_0$  é a base, o  $x_c$  é a média do acoplamento dentro da região coberta pela curva,  $w$  é a largura da curva, a área é o parâmetro  $A$ , temos ainda a largura à meia altura (FWHM) e o desvio padrão ( $\sigma$ ). Nosso desvio padrão é a metade da largura de nossa curva ( $\sigma = \frac{w}{2}$ ). Vejamos a tabela abaixo com tais valores:

Parâmetros	Valores	Erro Padrão
$y_0$	0	0
$x_c$	37	2
$w$	46	4
$A$	11676	889
$\sigma$	23	-
$FWHM$	55	-
Altura	200	-

Tabela 5.7: Valores obtidos com o ajuste.

Sobrepondo os dois gráficos, temos

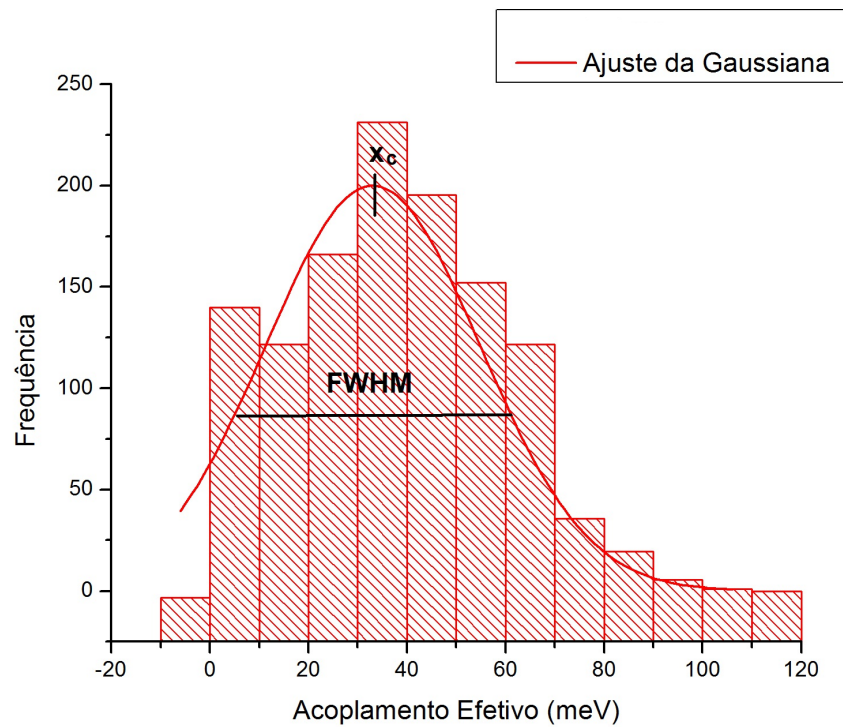


Figura 5.9: Histograma ajustado no software OriginPro 8, utilizando uma função gaussiana.

A partir da Figura 5.9, podemos ver facilmente a forma da distribuição gaussiana do histograma do acoplamento. Podemos observar que o maior número da amostra encontra-

se nos valores compreendidos entre 30 meV e 40 meV. Onde, com o ajuste, obtemos os valores do desvio padrão ( $\sigma$ ) que foi de 23 meV, este nos mostra o valor de acoplamento mais comum ou regular, e o valor da largura à meia altura (FWHM) sendo 55 meV, que é dada pela diferença entre dois valores extremos do acoplamento no qual a função atinge a metade do seu valor máximo. O histograma nos mostra também, que o valor médio ( $\bar{x}$ ) do acoplamento é de aproximadamente 37 meV, sendo próximo do valor do desvio padrão obtido.

Obtivemos o valor em torno de 23 meV para nosso desvio padrão, sendo um valor aceitável para o acoplamento eletrônico em um semicondutor orgânico. Portanto, a utilização da Dinâmica Molecular no estudo do acoplamento eletrônico em materiais orgânicos com a utilização de sistemas com base no Triindole, pode nos oferecer dados relevantes para um semicondutor orgânico. Pois, o desvio padrão próximo da média, nos mostra a importância das vibrações na descrição do transporte de cargas.

# Capítulo 6

## Conclusões e Perspectivas

Apresentamos neste trabalho a utilização da Dinâmica Molecular no estudo do acoplamento eletrônico em materiais orgânicos com o uso de sistemas com base na molécula do Triindol. Avaliamos o impacto das vibrações, através da Dinâmica Molecular, no acoplamento eletrônico desse sistema através dessa metodologia.

A Dinâmica Molecular nos forneceu um grande número de configurações, onde nos proporcionou uma análise quantitativa do impacto das vibrações nas integrais de transferência eletrônica. Em conjunto com a Dinâmica Molecular utilizamos o Campo de Força COMPASS, para que pudéssemos obter uma descrição mais completa dos potenciais existentes no sistema de interesse. Pode-se verificar a validade do Campo de Força através da comparação entre a geometria otimizada em 1/3 da molécula utilizada com a molécula não otimizada e assim prosseguimos com simulação via Dinâmica Molecular.

O acoplamento foi realizado em alguns dímeros da supercélula criada através de uma célula unitária à base de um dos derivados do Triindole. Onde, obtivemos alguns valores de acoplamento significativos para um semicondutor orgânico. A partir do histograma, gerado com os valores de acoplamento efetivo, obtemos o desvio padrão e valores médios. O valor obtido para desvio padrão (23 meV) próximo da média (37 meV), nos mostra a importância das vibrações na descrição do transporte de cargas.

Com a utilização da Dinâmica Molecular vemos que é possível, através de uma análise semiclassical, avaliar um sistema molecular de forma a obter resultados da morfologia deste sistema. Essa técnica nos permite uma análise sem alto custo computacional, tendo em vista que, por ser um sistema com muitas moléculas, associa-se um alto custo computacional quando se pensa em métodos Quânticos. Portanto, a análise semiclassical nos permite o

estudo com um custo computacional bem menor.

Nossa perspectiva para trabalhos futuros é expandir esse estudo para outros derivados do triindole, a fim de fazer comparações para que possamos avaliar, cada vez mais, a eficiência de estratégias de desing molecular no aumento da eficiência do transporte de cargas desta plataforma.

# Apêndice A

## Scripts

### A.1 Extrair Dímeros

Através de um script já pré-elaborado pelo professor Dr. Demétrio Filho (orientador deste trabalho), em linguagem Fortran 77, foi possível extrair a geometria dos dímeros que usamos no cálculo do acoplamento.

Esse script nos mostra como o Qchem extrai a geometria dos dímeros em cada quadro de trajetória da supercélula após a Dinâmica Molecular, veja o código abaixo.

```
program extract dimer
integer i,j,k,l,m,n,o,p
character(128) linea
character(len=3) number
character(12) mol1,mol2
character(5) string1, string2
character(16) file1, file2
character(5) molec1(78),molc2(78)
do i=1,78,1
read(44,'(A5)') molec1(i)
enddo
do j=1,78,1
read(45,'(A5)') molec2(j)
enddo
k=0
10 continue
```



```
k=k+1
if (k.eq.250) then
goto 40
endif
write(number,'(I3.3)' k
file1='molecule1'//number//'.xyz'
file2='molecule2'//number//'.xyz'
open(12,file=file1,form='formatted')
open(13,file=file2,form='formatted')
20 continue
read(49,'(A)')linea
do p=1,78,1
string1=molec1(p)
string2=molec2(p)
if (linea(1:5).eq.string1) then
write(12,'(a)')linea(1:1)//linea(8:51)
endif
if (linea(1:5).eq.string2) then
write(13,'(a)')linea(1:1)//linea(8:51)
endif
enddo
if (linea(1:5).eq."Mater") then
goto 30
endif
goto 20
30 continue
goto 10
40 continue
end
```

## A.2 Acoplamento

O script abaixo mostra como é feito o cálculo do acoplamento no Qchem. Este, também foi fornecido pelo Prof. Demétrio Filho (orientador deste trabalho).

### Cálculo do Acoplamento Eletrônico

```
for x in 1..567
do
padtwidth=3
count='printf "%0*d"$padtwidth $x'
cat head > dimer$count".com"
cat "molecule1"$count".xyz»> dimer$count".com"
cat mid » dimer$count".com"
cat "molecule2"$count".xyz»> dimer$count".com"
cat bottom » dimer$count".com"
qchem -nt 8 dimer$count".com"dimer$count".log"
done
```

### A.3 Acoplamento Efetivo ( $V$ )

Através desse script, obteremos o valor do acoplamento efetivo ( $V$ ) em meV.

#### Cálculo do acoplamento efetivo

```
for (( x = 1 ; x <= 567 ; x++ ))
do
padtwidth=3
count='printf "%0*d"$padtwidth $x'
cp "dimer"$count".log"temp
coupling='grep "Effective Coupling"temp | awk 'printf "%20.10f", ($6)*1000''
echo $x$coupling » acoplamento.dat
rm temp
done
```

# Apêndice B

## Protocolo da Dinâmica Molecular

Nesta seção, vamos retratar do protocolo usado na Dinâmica Molecular. Adaptamos esse protocolo para nossa pesquisa, sendo este, pré-elaborado pela prof. M Carmen Ruiz Delgado (Universidade de Málaga- Espanha).

Usamos o *software Materials Studio V 6.1* para a aplicação da dinâmica no sistema.

### Protocolo

#### I. Materials Visualizer: Setup

- *Import : structure crystalline*
- *Calculate Bond Types*
- *DisplayStyle* → *Latticetab : Original*
- *Build* → *Symmetry* → *MakeP1*
- *Build* → *Crystals* → *RebuildCrystal*
- *ClickRebuild*

#### II. Discover Module: Setup

- *Energy tab*
- Select force field: Compass
- Check include Hessian
- *Nonbonded tab*
- Apply settings to: vdW and Coulomb
- Method: Ewald
- Quality: Fine

- Click on "More"

Accuracy: 0.001 kcal/mol

Update windth: 3.00Å

→ *Job Control tab*

- Gateway location: My Computer

- Run in parallel on:(Give number of processors; 4 max.)

- Click on More

Update: every 60 seconds

Check Retain Server Files option

### **III(a). Discover Module: Minimizer**

→ *Method : Smart minimizer*

→ *Convergence level : Ultra – fine(0.00001kcal/mol)*

→ *Max. interations : 200,000*

→ *Check Optimize cell option*

→ *Click Minimize*

### **III(b). Discover Module: Minimizer**

→ *Method : Smart minimizer*

→ *Convergence level : Ultra – fine(0.00001kcal/mol)*

→ *Max.interations : 200,000*

→ *Do not check Optimize cell option*

→ *Click Minimize*

### **IV. Discover Module: Dynamics - Unit Cell**

→ *Ensemble : NVT*

→ *Click on More*

- Energy deviation: 5000.0 kcal/mol

→ *Temperature : 298K*

→ *Click on Thermostat*

- Anderson

- Collision ratio: 1.0

→ *Number of steps : 1*

→ *Time step : 1.0fs*

→ *Dynamics time : 1.0fs*

→ *Under Trajectory*

- Save: Coordinates
- Frame output every: 1 step

→ *Click More*

- Energy deviation: 5000

→ *Click Run*

#### **IV. Discover Module: Dynamics - Supercell**

→ *Ensemble : NVT*

→ *Click on More*

- Energy deviation: 5000.0 kcal/mol

→ *Temperature : 298K*

→ *Click on Thermostat*

- Anderson

- Collision ratio: 1.0

→ *Number of steps : 150,000*

→ *Time step : 1.0fs*

→ *Dynamics time : 150.0fs*

→ *Under Trajectory*

- Save: Coordinates

- Frame output every: 3000 step

→ *Click More*

- Energy deviation: 5000

→ *Click Run*

# Referências Bibliográficas

- [1] Coropceanu, V. et al. Charge Transport in Organic Semiconductor. *Chem. Rev*, v.107, p.926-925, 2007.
- [2] Brédas, J. et al. Charge-Transfer and Energy-Transfer Processes in  $\pi$ -Conjugated Oligomers and Polymers: A Molecular Picture. *American Chemical Society*, v.104, p.4971-5003, 2004.
- [3] Aviram, A; Ratner, M. *Chem. Phys. Lett*, v.29(2), p.277-283, 1974.
- [4] Lima, I. T. *Transporte de Cargas em Semicondutores Orgânicos: Estudo Teórico de uma Nova Classe de Moléculas de Simetria  $C_3$* . Tese - Universidade de Brasília (Em andamento).
- [5] Resende, S. M. *Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. São Paulo: Livraria da Física, 2012.
- [6] Gómez-Lor, B. et al. A Redox-Active  $C_3$  Symmetric Triindole Based Triazacyclophane. *Angewandte Chemie InterScience*, v.45, p.4491-4494, 2006.
- [7] Gómez-Lor, B. et al. Electroactive  $C_3$  Symmetric Discotic Liquid-Crystalline Triindoles. *Chem. Communication*, p.5012-5014, 2006.
- [8] Gacía-Frutos, E. M. et al. High Charge Mobility in Discotic Liquid-Crystalline Triindoles: Just a Core Business? *Angewandte Chemie*, v.50, p.7399-7402, 2011.
- [9] Coelho, L. W. et al. Aplicação de Mecânica Molecular em Química Inorgânica. *Química Nova*, v.22, p.396-404,199.
- [10] Cramer, C. J. *Essential of Computational Chemistry-Theories and Models*. Minnesota (USA): John Wiley e Sons, LTD, 2002.

- 
- [11] Cuervas, G.; Cortés, F. *Introduction a la Química Computacional*. Cidade do México: Fundo da Cultura Econômica, 2003.
- [12] Tutorial Materials Studio. Pacote Computacional, Versão 6.1. Empresa: Accelerlys.
- [13] Rapaport, D. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. New York: Cambridge, 1995.
- [14] Morgon, N. H.; Coutinho, K. *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular*. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- [15] Allen, M.; Tildesley, D. *Computer Simulation of Liquids*. New York: Clarendon Press. Oxford, 1987.
- [16] Lemos, N. A. *Mecânica Analítica*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2007.
- [17] Goldstein, H.; Poole, C.; Safko, J. *Classical Mechanics*. Columbia: Addison Wesley, 2000.
- [18] Filho, D. A. S. *Estudo Teórico da Fluorescência Dupla em 9-Antril Oligotiofenos e da Adsorção de Moléculas em uma Superfície de Grafite*. Tese - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- [19] Leach, A. R. *Molecular Modelling: Principles and Applications*. San Francisco: Prentice Hall, 2001.
- [20] Sociedade Brasileira de Física. *A Física no Brasil na Próxima Década- Matéria Condensada*. São Paulo: Sociedade Brasileira de Física, 1990.
- [21] Inokuchi, H. The Discovery of Organic Semiconductors. It Light and Shadow. *Organic Electronics*, v.7, p.62-76, 2006.
- [22] Inokuchi, H. Photoconductivity of the Condensed Polynuclear Aromatic. *Bulletim of the Chemical Society of Japan*, v.27, p.22-27, 1954.
- [23] Ling, Q. et al. Polymer Eletronic Memories: Materials, Devices and Mechanisms. *Elsevier-Progress in Polymer Science*, v.33, p.917-978, 2008.

- 
- [24] García-Frutos, E. M. et al. Crystal Structure and Charge-Transport Properties of N-Trimethyltriindole: Novel p-Type Organic Semiconductors Single Crystals. *Organic Electronics*, v.10, p.643-652, 2009.
- [25] García-Frutos, E. M. et. Highly Ordered  $\pi$ -Extended Discotic Liquid-Crystalline Triindoles. *Journal of Materials Chemistry*, v.21, p.6753-7012, 2011.
- [26] Karls, N. Charge Carrier Transport in Organic Semiconductors. *Synthetic Metals*, v.133-134, p.649-657, 2003.
- [27] Kittel, C. Introdução à Física do Estado Sólido. Rio de Janeiro: Guanabara Dois S.A, 1978.
- [28] Marcus, R. A. Electron Transfer Reactions in Chemistry Theory and Experiment. *Reviews of Modern Physics*, v.65, p.599-610,1993
- [29] Ceroni, P. *The Exploration of Supramolecular Systems and Nanostructures by Photochemical Techniques*. New York: Springer, 2012.
- [30] Filho, D. A. S. *Calculations of Transport Properties in Molecular Materials: Methods and Applications*. Estepona (Spain): Georgia Institute of Technology. Escuela Nacional de Materiales Moleculares, 2007. 183 slides: Slides gerados em formato latex.
- [31] Chao-Ping, H. The Electronic Couplings in Electron Transfer and Excitation Energy Transfer. *Accounts of Chemical Research*, v.42, p.509-518, 2009.
- [32] Adams, T. R., Adamson, R. D., Guzik, A., et al; **Q-Chem Inc.**, 5001 Baum Blvd, 4.1, (2013).
- [33] Marcus, R. A; Sutin, N. Electron Transfer in Chemistry and Biology. *Biochimica et Biophysica Acta*, v.811, p.265-322, 1985.
- [34] Cunha, W. F. da. *Efeito de Temperatura sobre a Mobilidade de Portadores de Carga em Polímeros Condutores*. Dissertação - Universidade de Brasília, Brasília, 2009.
- [35] García-Frutos, et al. New Triindole-based Organic Semiconductors: Structure-Property Relationships. *Organic Field- Effect Transistors IX*, v.7778, 777806, 2010.



- [36] Benito-Hernández, A. et al. High Hole Mobility in Triindole-Based Columnar Phases: Removing the Bottleneck of Homogeneous Macroscopic Orientation. *Chemistry of Materials*, v.25, p.117-121, 2013.
- [37] Vianna, J. D. M.; Fazzio, A.; Canuto, S. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos-Simulação Computacional*. São Paulo: Editora Livraria da Física, 2004.