

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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROTOCOLO
EFICIENTE PARA O CÁLCULO DO ACOPLAMENTO
ELETRÔNICO ENTRE MOLÉCULAS ORGÂNICAS**

Tamires Lima Pereira

Orientador: Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho
Coorientador: Prof. Dr. Pedro Henrique de Oliveira Neto

Brasília
Agosto de 2014

DESENVOLVIMENTO DE UM PROTOCOLO EFICIENTE PARA O CÁLCULO DO ACOPLAMENTO ELETRÔNICO ENTRE MOLÉCULAS ORGÂNICAS

Tamires Lima Pereira

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Mestre em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Demétrio Antônio da Silva Filho (Orientador - IF-UnB)

Prof. Dr. Heibbe Cristhian Benedito de Oliveira (IQ - UnB)

Prof. Dr. Jonathan Fernando Teixeira (IFB)

Brasília

Agosto de 2014

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da Universidade de
Brasília. Acervo 1017385.

P436d Pereira, Tamires Lima.
Desenvolvimento de um protocolo eficiente para o cálculo
do acoplamento eletrônico entre moléculas orgânicas / Tamires
Lima Pereira. -- 2014.
iv, 48 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:
Pedro Henrique de Oliveira Neto.

1. Semicondutores. 2. Acoplamentos. 3. Carga e distribuição
elétrica. 4. Semicondutores orgânicos. I. Silva Filho,
Demétrio Antônio da. II. Oliveira Neto, Pedro Henrique de.
III. Título.

CDU 537.311.33

“Desenvolvimento de um protocolo eficiente para o cálculo do acoplamento eletrônico entre moléculas orgânicas”

Por

Tamires Lima Pereira

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. Heibbe Cristhian B. de Oliveira
IQ/UnB


Prof. Jonathan Fernando Teixeira
IFB

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

*Nem olhos viram, nem ouvidos ouviram,
nem jamais penetrou em coração humano
o que Deus tem preparado para aqueles
que o amam. 1 Coríntios 2:9.*

*Aos meus pais, João César Brito Pereira
e Ivonilda Lima Pereira, com amor.*

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço a Deus por Sua fidelidade ser real em minha vida e por me sustentar a cada dia. Obrigada, meu Pai!

Aos meus pais, João César Brito Pereira e Ivonilda Lima Pereira, pelo amor incondicional, pela compreensão, amizade, apoio e por compartilharem comigo momentos, não apenas de alegria, mas de dificuldades também. Sou completamente apaixonada por vocês!

À minha irmã, Jaqueline Lima Pereira, que sempre me entende tão bem! Obrigada pelo cuidado, amizade, carinho e admiração.

Ao meu irmão, Renato Lima Pereira, que é capaz de tirar de mim os melhores sorrisos! Obrigada pelo incentivo e amizade!

Aos amigos, Antonio Marcos Silva e Sandra Santos, pela amizade, carinho, cuidado e disposição demonstrados. E, Silvia Santos, pelo gesto de carinho e apoio no início do meu Mestrado, muito obrigada!

Ao meu orientador, Prof. Demétrio Antônio da Silva Filho, pela motivação, discussões, compreensão e pela oportunidade de ter desenvolvido este trabalho.

Ao amigo, Igo Tôrres, pela disposição, comentários, discussões e pela amizade que se estabeleceu nesse período de convivência.

Aos amigos do Instituto de Física, Ana Claudia Camilo, Arthur Silva, Luiz Ribeiro Jr. e Oscar Cardoso pela convivência diária e incentivo.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudos.

Sumário

Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	vi
Resumo	vii
Abstract	viii
1 Introdução	1
2 Métodos Teóricos da Química Quântica	4
2.1 Aproximação Hartree – Fock	4
2.1.1 Aproximação Born – Oppenheimer	5
2.1.2 Equações de Hartree – Fock	6
2.1.3 Teorema de Koopmans	9
2.2 Teoria do Funcional da Densidade	12
3 Semicondutor Orgânico <i>vs</i> Inorgânico	15
3.1 Estrutura Eletrônica	15
3.1.1 Caracterização dos Semicondutores	17
3.2 Acoplamento Eletrônico	21
3.2.1 Divisão da Energia em Dímeros	25
3.2.2 Acoplamento Direto	27
4 Resultados e Discussão	32
4.1 Acoplamento Eletrônico para o Dímero do Etileno: ΔE <i>vs</i> $\langle \Psi_{\text{HOMO}} \mathbf{H} \Psi_{\text{HOMO}} \rangle$	33

4.2	Acoplamento Eletrônico para o Dímero do Etileno: $\langle \Psi_{\text{HOMO}} \mathbf{H} \Psi_{\text{HOMO}} \rangle_{(Gaussian)}$ vs $\langle \Psi^+ \mathbf{H} \Psi^0 \rangle_{(Q-Chem)}$	38
5	Considerações Finais e Perspectiva	43
	Referências Bibliográficas	45

Lista de Figuras

1.1	(a) Células fotovoltaicas orgânicas; (b) Diodo emissor de luz; (c) Luminárias de OLEDs; (d) Protótipo de painéis OLED; (e) Óculos de dados OLED; (f) Display flexível.	2
2.1	Sistema de coordenadas molecular.	5
3.1	Estrutura de bandas de energia.	15
3.2	Moléculas do silício e rubreno (a) e (b), respectivamente; representação das bandas de energia para a molécula do Si (c) e para o rubreno (d) (adaptada da referência [16]).	18
3.3	Paralelo entre as diferenças morfológicas entre um semicondutor inorgânico e um orgânico. (a) Superfície de Silício. (b) Superfície de um filme fino polimérico.	20
3.4	Superfície de energia potencial do estado inicial para o estado final em uma reação de transferência de elétron. a) SEP para uma reação diabática; Q_D e Q_A são as coordenadas nuclear na posição de equilíbrio e Q_C corresponde a menor energia na superfície de cruzamento entre o estado inicial e final. b) SEP para uma reação adiabática e V_{DA} é a diferença de energia entre as superfícies. (figuras adaptadas da referência [23])	22
3.5	a) HOMO de duas moléculas de etileno separadas a uma grande distância (esquerda e direita) e de um dímero no centro. O desdobramento em energia dos níveis (ΔE_{HOMO}) é aproximadamente igual ao dobro do acoplamento eletrônico para buracos. b) Ilustração dos orbitais de fronteira correspondentes aos níveis da Figura 3.5a. c) LUMO de duas moléculas, com explicação análoga a Figura 3.5a, com desdobramento em energia dos níveis (ΔE_{LUMO}) para a transferência de elétrons. d) Ilustração dos orbitais de fronteira correspondentes aos níveis da Figura 3.5c.	26

3.6	a) Ilustração dos níveis de energia quando as energias de sítio são equivalentes, b) e não equivalentes.	27
4.1	Molécula do Etileno (a) e dímero do Etileno com distância inicial de separação ao longo do eixo-z de 4Å (b)	32
4.2	Evolução do acoplamento eletrônico e as diferenças das energias de sítios em função do ângulo de inclinação com a distância de 4Å, usando o funcional B3LYP.	34
4.3	Evolução do acoplamento eletrônico e a diferença das energias de sítios em função do ângulo de inclinação com a distância de 4Å, usando o método HF.	35
4.4	Evolução do acoplamento eletrônico e a diferença das energias de sítios em função do ângulo de inclinação com a distância de 5Å, usando o funcional B3LYP.	36
4.5	Evolução do acoplamento eletrônico e a diferença das energias de sítios em função do ângulo de inclinação com a distância de 5Å, usando o método HF.	37
4.6	Comparação do acoplamento eletrônico derivado da DED e do AD para uma distância de 4Å usando o funcional B3LYP.	38
4.7	Comparação do acoplamento eletrônico derivado da DED e do AD para uma distância de 4Å usando o método HF.	39
4.8	Comparação do acoplamento eletrônico derivado da DED e do AD para uma distância de 5Å usando o funcional B3LYP.	40
4.9	Comparação do acoplamento eletrônico derivado da DED e do AD para uma distância de 5Å usando o método HF.	41

Lista de Tabelas

2.1	Comparativo entre os métodos HF e DFT [6]	13
3.1	Síntese dos métodos para a obtenção do acoplamento eletrônico no transporte de carga	31
4.1	Valores máximos do acoplamento eletrônico obtidos via Gaussian e Q-Chem para $R = 4\text{Å}$	39
4.2	Valores máximos do acoplamento eletrônico obtidos via Gaussian e Q-chem para $R = 5\text{Å}$	40
4.3	Valores máximos do acoplamento eletrônico (eV) obtidos via Q-Chem para $R = 4\text{Å}$, usando o método de HF e os funcionais B3LYP, BLYP e $\omega B97$	41

Resumo

Neste trabalho, analisamos um parâmetro fundamental na descrição do transporte de carga em semicondutores orgânicos: o *acoplamento eletrônico*. Para isso, usamos um sistema modelo de um dímero da molécula de etileno, utilizando duas abordagens diferentes, com o intuito de verificar, qual dessas descreve mais eficientemente este parâmetro, e, assim, poder aplicar em sistemas orgânicos maiores. Realizamos todos os cálculos baseados em métodos da Química Quântica, como o Hartree-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade (DFT). Apresentamos um estudo, onde calculamos o acoplamento eletrônico do dímero de etileno e utilizamos diferentes funcionais e conjunto de base disponíveis no pacote computacional Gaussian'09. Além disso, utilizamos o pacote computacional Q-Chem v.4.1, com o intuito de realizar cálculos adicionais, possibilitando uma comparação dos resultados encontrados usando essas duas metodologias. Comparando as diferentes abordagens, constatamos que a abordagem utilizada no *software* Q-Chem v.4.1 prevê os resultados mais confiáveis, bem como um custo computacional mais baixo. Este trabalho será a base de outros estudos que irão usar, por sua vez, o cálculo do acoplamento eletrônico para descrever as propriedades do transporte de carga em semicondutores orgânicos.

Abstract

In this work we analyze a fundamental parameter used in the description of charge transport in organic semiconductors: the *electronic coupling*. To do this, we used a ethylene model and two approaches in order to check which approach can describe this parameter more efficiently, and thus be used for larger organic systems. All calculations were carried out in the framework of Quantum Chemistry, under the Hartree-Fock and Density Functional Theory (DFT) approximation. We will present a study in which we have calculated the electronic coupling for a dimer of ethylene and have used different functionals, together with base sets available in the Gaussian'09 computational package. Besides, we used the Q-Chem v.4.1 computational package in order the carry out additional calculations allowing us to compare results using different methodology. Comparing the two approaches, we concluded that the Q-Chem v.4.1 approach provides more appropriate results with a lower computational cost. This work will be the basis of other studies that will, follow using the electronic coupling as basis to describe the charge transport properties of organic semiconductors.

1 Introdução

A indústria eletrônica tem atraído a atenção no cenário tecnológico, para uma nova geração de materiais semicondutores orgânicos. Até então, a base dos dispositivos semicondutores, essencialmente, são de materiais inorgânicos, tendo o silício como o elemento principal. No entanto, uma nova classe de materiais semicondutores tem favorecido o surgimento de uma promissora área de pesquisa no campo tecnológico, proporcionando características peculiares como flexibilidade e baixo-custo: são os materiais orgânicos, despontando a chamada eletrônica orgânica. Por apresentarem característica de serem quimicamente desenháveis, os materiais orgânicos despertam interesse do ponto de vista, não apenas tecnológico, mas científico também.

A necessidade de miniaturização na eletrônica se fez necessária para acompanhar o desenvolvimento da nova geração dos dispositivos eletrônicos. Assim, cada vez mais, são comuns aparelhos compactos e portáteis com grande capacidade de processamento. Portanto, circuitos menores são desejáveis para a microeletrônica. A partir de materiais semicondutores são construídos diversos dispositivos como, por exemplo, diodos e transistores, que formam a base da moderna eletrônica e indústria contemporânea.

A nova geração de dispositivos eletrônicos dos semicondutores orgânicos está relacionada aos polímeros e as pequenas moléculas π -conjugadas [1]. Esses elementos proporcionam melhorias em diversas escalas na indústria, sendo encontrados em uma escala maior de aplicações, tais como transistores de efeito de campo (FETs: do inglês - *Field-Effect Transistors*), células fotovoltaicas e solares, rótulos de identificação por rádio frequência (RFID: do inglês - *Radio Frequency Identification*) [1,2]. As telas de displays orgânicas, com tendência a serem finas e leves, possuem baixo consumo de energia e tem alta definição e alto contraste [3]; lâmpadas com diodos orgânicos, os OLEDs (do inglês, *Organic Light Emitting Diode*); circuitos eletrônicos de plásticos [4](polímeros à base de, principalmente, carbono); micro sensores magnéticos e altamente eficientes; dentre outras aplicações ilustradas na Figura 1.1.

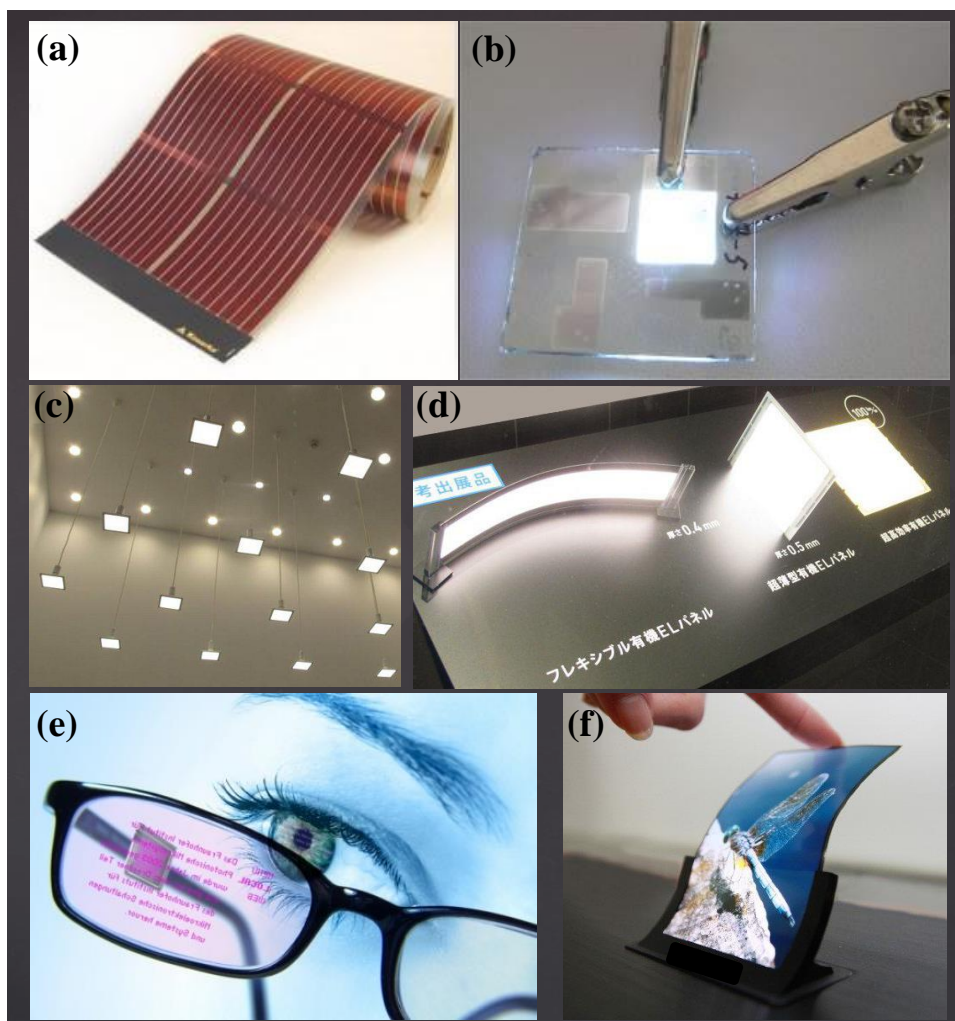


Figura 1.1: (a) Células fotovoltaicas orgânicas; (b) Diodo emissor de luz; (c) Luminárias de OLEDs; (d) Protótipo de painéis OLED; (e) Óculos de dados OLED; (f) Display flexível.

O desempenho destes novos dispositivos eletrônicos resulta da otimização dos processos de transporte de carga [1]. A caracterização das propriedades do transporte de carga de sistemas orgânicos amorfos, requer uma metodologia eficiente e confiável para avaliar os parâmetros que descrevem o transporte de carga de maneira apropriada. O interesse do nosso estudo é avaliar o comportamento do acoplamento eletrônico para um sistema modelo formado por dímero do etileno. Utilizamos duas metodologias com diferentes funcionais e conjunto de base disponíveis no pacote computacional do *software* Gaussian'09. Além disso, utilizamos uma nova metodologia para o cálculo do acoplamento eletrônico, disponível no pacote computacional do Q-Chem 4.1 para fazer cálculos adicionais, com o fim de realizarmos uma comparação dos resultados e concluir um método

eficiente para a obtenção deste parâmetro, para descrever as propriedades do transporte de carga em semicondutores orgânicos.

Nosso objetivo é fornecer uma estimativa rápida, mas de confiança, do acoplamento eletrônico para sistemas de interesse, utilizando cálculos com o pacote do Gaussian'09 e uma ferramenta já disponível no pacote do Q-Chem 4.1, a fim de descrever o transporte de carga em semicondutores orgânicos com o intuito de aumentar o desempenho dos dispositivos eletrônicos nele baseados.

No Capítulo 2, apresentamos uma breve discussão dos métodos da aproximação de Hartree-Fock (HF) e Teoria do Funcional da Densidade (DFT), baseados na Química Quântica. Usamos o método HF e o funcional B3LYP da DFT para a obtenção do acoplamento eletrônico com as duas metodologias usadas e observamos qual a mais apropriada para a descrição deste parâmetro. Em seguida, no Capítulo 3, introduzimos as metodologias utilizadas no cálculo do acoplamento eletrônico. Estes cálculos são de grande importância para a avaliação das propriedades de transporte de cargas em semicondutores orgânicos. No Capítulo 4, apresentamos os resultados obtidos usando os pacotes computacionais, mencionados anteriormente, e a estrutura utilizada para o dímero do etileno. Finalmente, no Capítulo 5 faremos uma conclusão do trabalho desta dissertação.

2 Métodos Teóricos da Química Quântica

2.1 Aproximação Hartree – Fock

Para o cálculo das propriedades de sistemas moleculares é necessário descrever algumas aproximações que serão utilizadas, baseadas na equação de Schrödinger não relativística independente do tempo,

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

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano para um sistema molecular composto por M núcleos e N elétrons e E é a energia total do sistema. O hamiltoniano para um sistema molecular em termos de suas coordenadas nucleares $\{\vec{R}_A\}$ e eletrônicas $\{\vec{r}_i\}$ é dado por [7],

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

onde ∇^2 é o operador Laplaciano; r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A ; r_{ij} é a distância entre o elétron i e j ; R_{AB} é a distância entre o núcleo A e núcleo B ; M_A é a proporção da massa do núcleo A para a massa de um elétron; Z_A e Z_B são os números atômicos dos núcleos A e B ; sendo todas as coordenadas dadas em unidades atômicas, representadas na Figura 2.1. O primeiro termo na equação (2.2) é o operador para a energia cinética dos elétrons; o segundo termo é o operador para a energia cinética do núcleo; o terceiro termo representa a atração coulombiana entre elétrons e núcleo; e o quarto e quinto termos representam a repulsão entre elétrons e núcleos, respectivamente.

O uso de aproximações é necessário para a resolução do hamiltoniano completo (2.2) devido a sua complexidade, principalmente se levar em conta todas as partículas interagentes de um sistema. Assim fazemos uso da aproximação de Born-Oppenheimer para simplificar o problema, como veremos a seguir.

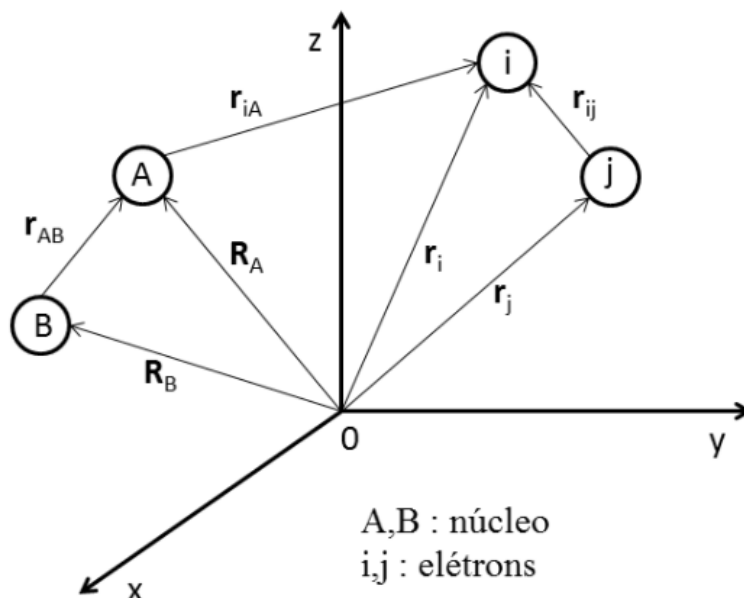


Figura 2.1: Sistema de coordenadas molecular.

2.1.1 Aproximação Born – Oppenheimer

Os núcleos são mais pesados do que os elétrons ~ 1840 vezes e possuem velocidades bem menores do que comparado ao movimento eletrônico. Assim, o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nuclear permite a simplificação da equação de Schrödinger independente do tempo. Os elétrons “veem” os núcleos como se fossem estáticos. Portanto, a aproximação de Born-Oppenheimer separa o movimento nuclear e a parte eletrônica do sistema. Sendo assim, o segundo termo da equação (2.2), energia cinética dos núcleos, pode ser desprezado (já que seu valor é muito menor comparado com a energia cinética dos elétrons); e o último termo, repulsão entre os núcleos, podem ser considerados como constante, uma vez que, qualquer constante somada ao operador, apenas soma autovalores do operador e não tem efeito sobre as autofunções. Assim, os termos que permanecem no hamiltoniano após a aproximação fornecem o chamado hamiltoniano

eletrônico (\hat{H}_{el}),

$$\hat{H}_{el} = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}. \quad (2.3)$$

A solução da equação de Schrödinger com o hamiltoniano eletrônico é dada por:

$$\hat{H}_{el}\Psi_{el} = \hat{E}_{el}\Psi_{el} \quad (2.4)$$

com a seguinte função de onda,

$$\Psi_{el} = \Psi_{el}(\{\vec{r}_i\}; \{\vec{R}_A\}) \quad (2.5)$$

que descreve o movimento dos elétrons com dependência das coordenadas eletrônicas e parametricamente da coordenada nuclear. E a solução de Schrödinger para a parte nuclear é,

$$\hat{H}_{nuc}\Psi_{nuc} = \hat{E}_{nuc}\Psi_{nuc}. \quad (2.6)$$

Neste caso, a função de onda é escrita, sendo

$$\Psi_{nuc} = \Psi_{nuc}(\{\vec{R}_A\}) \quad (2.7)$$

as vibrações, rotações e translações de uma molécula descrita por essa função de onda. Esta é a aproximação de Born-Oppenheimer que permite resolver a equação de Schrödinger, para o movimento eletrônico em relação aos núcleos de uma molécula, considerando estes últimos fixos.

2.1.2 Equações de Hartree – Fock

Soluções aproximadas para a equação de Schrödinger eletrônica para sistemas de muitos corpos, requer o uso de aproximações para simplificar a solução da equação. A teoria de HF é uma das teorias de aproximações simples para obter um hamiltoniano em um sistema de muitos corpos. Os elétrons movem independentemente dentro dos orbitais moleculares, que são determinados considerando que os elétrons movem dentro de uma

média de um campo de todos os outros elétrons. Assim, a teoria do HF é baseada em uma aproximação de uma função de onda dada por um simples determinante de Slater para sistemas com N -elétrons

$$|\Phi_0\rangle = |\chi_1, \chi_2, \dots, \chi_a, \chi_b, \dots, \chi_N\rangle \quad (2.8)$$

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

$$E_0 = \langle \Phi_0 | H | \Phi_0 \rangle = \sum_{i=1}^N h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N (J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.9)$$

onde,

$$h_{ii} = \langle \chi_i(1) | \hat{h} | \chi_i(1) \rangle = \int \chi_i^*(1) \hat{h} \chi_i(1) d\vec{x}_1, \quad (2.10)$$

sendo;

$$\hat{h} = -\frac{1}{2} \nabla_1^2 - \sum_A \frac{Z_A}{r_{1A}}, \quad (2.11)$$

$$J_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_i(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_j(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 e \quad (2.12)$$

$$K_{ij} = \int \chi_i^*(\vec{x}_1) \chi_j(\vec{x}_1) \frac{1}{r_{12}} \chi_j^*(\vec{x}_2) \chi_i(\vec{x}_2) d\vec{x}_1 d\vec{x}_2. \quad (2.13)$$

Aqui, \vec{x}_1 representa as coordenadas espaciais (\vec{r}) e de spin (ω) do elétron 1; r_{12} é a distância entre os elétrons 1 e 2. Portanto, podemos concluir que a energia eletrônica é um funcional dos spin-orbitais moleculares $\{\chi_a\}$,

$$E_0 = E_0[\{\chi_a\}]. \quad (2.14)$$

Ao minimizarmos o valor da $E_0[\{\chi_a\}]$, obteremos as chamadas equações de HF. Para minimizar a energia eletrônica com respeito à escolha dos spin-orbitais, e consequentemente encontrar a melhor função de onda eletrônica, utilizamos o método dos

multiplicadores de Lagrange. Mas antes, existe uma restrição sobre os orbitais moleculares que precisa ser levado em conta: a condição de ortonormalidade, descrita por,

$$\langle \chi_a | \chi_b \rangle = \delta_{ab}. \quad (2.15)$$

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

$$f|\chi_a\rangle = \sum_{b=1}^N \epsilon_{ba}|\chi_b\rangle, \quad (2.16)$$

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

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

$$\chi'_a = \sum_b \chi_b U_{ba}, \quad (2.17)$$

satisfazendo a seguinte relação,

$$\mathbf{U}^\dagger = \mathbf{U}^{-1} \quad (2.18)$$

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

$$\epsilon' = \mathbf{U}^\dagger \epsilon \mathbf{U} \quad (2.19)$$

onde ϵ é uma matriz hermitiana. É sempre possível encontrar uma matriz unitária \mathbf{U} , tal que a transformação (2.19) diagonaliza ϵ . Assim, a equação de Hartree-Fock com spin-orbitais canônicos é escrito na forma,

$$f|\chi_a\rangle = \epsilon_a|\chi_a\rangle. \quad (2.20)$$

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

2.1.3 Teorema de Koopmans

A minimização da energia de uma função de onda do tipo Slater $|\Psi_0\rangle = |\chi_1\chi_2, \dots, \chi_a\chi_b, \dots, \chi_N\rangle$ leva a equação de autovalores $f|\chi_a\rangle = \varepsilon_a|\chi_a\rangle$ para os N spin-orbitais ocupados $\{\chi_a\}$. O operador de Fock tem uma dependência funcional nestes spin-orbitais ocupados, mas uma vez que os spin-orbitais são conhecidos, o operador de Fock terá um número infinito de auto-funções [38], isto é:

$$f|\chi_j\rangle = \varepsilon_j|\chi_j\rangle \quad j = 1, 2, \dots, \infty. \quad (2.21)$$

Cada uma das soluções $|\chi_j\rangle$ da equação (2.21) tem uma energia ε_j . Os N spin-orbitais com as energias mais baixas são os chamados spin-orbitais ocupados, que compõem $|\Psi_0\rangle$, para os quais se costuma usar os índices a, b, \dots . O número infinito de spin-orbitais remanescente com alta energia são os spin-orbitais virtuais ou desocupados e são rotulados pelos índices r, s, \dots . Para obter as expressões para as energias orbitais ε_a e ε_r , multiplicamos a equação (2.21) por $\langle\chi_i|$, temos:

$$\langle\chi_i|f|\chi_j\rangle = \varepsilon_j\langle\chi_i|\chi_j\rangle = \varepsilon_j\delta_{ij}. \quad (2.22)$$

As energias orbitais podem ser expressas como:

$$\varepsilon_i = \langle\chi_i|f|\chi_i\rangle = \langle\chi_i|h|\chi_i\rangle + \sum_b \langle ib||ib\rangle. \quad (2.23)$$

Logo, teremos então que:

$$\varepsilon_a = \langle a|h|a\rangle + \sum_{b=1}^N \langle ab||ab\rangle, \quad (2.24)$$

e

$$\varepsilon_r = \langle r|h|r\rangle + \sum_{b=1}^N \langle rb||rb\rangle. \quad (2.25)$$

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

$$\varepsilon_a = \langle a|h|a\rangle + \sum_{b \neq a} \langle ab|ab\rangle - \langle ab|ba\rangle, \quad (2.26)$$

e

$$\varepsilon_r = \langle r|h|r\rangle + \sum_b \langle rb|rb\rangle - \langle rb|br\rangle. \quad (2.27)$$

A energia orbital ε_a representa a energia de um elétron no spin-orbital $|\chi_a\rangle$. Esta energia é igual a energia cinética e a atração do núcleo ($\langle a|h|a\rangle$) adicionada à energia de Coulomb ($\langle ab|ab\rangle$) e troca ($-\langle ab|ba\rangle$) com cada um dos $(N - 1)$ elétrons restantes nos $(N - 1)$ spin-orbitais remanescentes $|\chi_b\rangle$, onde $b \neq a$. A integral $\langle ab|ba\rangle$ é não nula apenas se os spins dos elétrons em $|\chi_a\rangle$ e $|\chi_b\rangle$ forem paralelos. Já, a energia do spin-orbital virtual (ε_r) tem um caráter distinto. Ela inclui a energia cinética e a atração nuclear de um elétron em $|\chi_r\rangle$, isto é $\langle r|h|r\rangle$, mas inclui as interações de Coulomb ($\langle rb|rb\rangle$) e de troca ($-\langle rb|br\rangle$) com todos os N elétrons do estado fundamental HF $|\Psi_0\rangle$, isto é, interações com todos os N *spin*-orbitais. Como se adicionasse a $|\Psi_0\rangle$ um elétron para produzir um estado com $(N + 1)$ elétrons e ε_r representa a energia deste elétron extra.

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

O teorema de Koopmans fornece uma maneira de se calcular potenciais de ionização e afinidades eletrônicas. A aproximação de “orbitais congelados” assume que os *spin*-orbitais dos $(N \pm 1)$ estados eletrônicos permaneceram idênticos aos do estado de N elétrons. Esta aproximação despreza a relaxação dos *spin*-orbitais de $|\Phi_a\rangle$ ou $|\Phi_r\rangle$. Ao otimizarmos os *spin*-orbitais dos determinantes de $(N \pm 1)$ elétrons, realizando um cálculo de Hartree-Fock para estes estados, teremos uma diminuição das energias ${}^{N-1}E_a$ e ${}^{N+1}E_r$ e, portanto, ao desprezarmos a relaxação no teorema de Koopmans, tenderemos a produzir potenciais de ionização mais positivos e afinidades eletrônicas mais negativas. Além disso, a aproximação de representar uma função de onda por um único determinante

leva a erros, e os *efeitos de correlação*, que podemos levar em conta apenas usando aproximações que vão além da teoria de HF, produzirão correções adicionais aos resultados obtidos pelo teorema de Koopmans. Em particular, as energias de correlação são maiores para os sistemas com maior número de elétrons. Portanto, os efeitos de correlação tendem a cancelar o erro cometido ao se desprezar a relaxação dos orbitais no cálculo do potencial de ionização, mas se adicionam ao erro associado a relaxação no caso da afinidade eletrônica. Dessa forma, os potenciais de ionização obtidos usando a aproximação contida no teorema de Koopmans são comparáveis com os valores experimentais, enquanto que as afinidades eletrônicas são razoavelmente diferentes dos valores experimentalmente obtidos.

Assim, o Teorema de Koopmans, a nível do HF, fornece uma maneira para estimar a energia de ionização para remover um elétron de um sistema, como o negativo da energia orbital. As energias ε_a são geralmente negativas e os potenciais de ionização, positivos. Quando adicionamos um elétron a um spin-virtual, a adição desse elétron é simplesmente o negativo da energia orbital deste spin-orbital virtual, resultando em uma afinidade eletrônica positiva. Os efeitos de correlação são desprezados na aproximação de Fock.

Uma maneira mais eficiente e precisa em avaliar os potenciais de ionização é através do teorema de Koopmans dentro da teoria do funcional da densidade (DFT). Porém, cálculos realizados a partir desta teoria subestimam a energia de *gap* do orbital molecular mais alto ocupado para o orbital molecular mais baixo desocupado, atribuídos a descontinuidade do potencial de troca e correlação dentro da abordagem de Kohn-Sham [39,40]. O teorema de Koopmans fornece uma maneira de se calcular potenciais de ionização e afinidades eletrônicas, onde iremos utilizar em uma das nossas aproximações para o cálculo do acoplamento eletrônico, ao descrever a função de onda do sistema carregado positivamente (negativamente), através da função de onda do HOMO (LUMO), como veremos a seguir.

2.2 Teoria do Funcional da Densidade

A Teoria do Funcional da densidade (DFT – do inglês, *Density functional Theory*) é um dos métodos aproximativos da Mecânica Quântica que fornece valores mais próximos do experimento em relação ao método do HF, por exemplo. A DFT surgiu como uma alternativa aos métodos tradicionais *ab initio* e semi-empíricos no estudo das propriedades de sistemas moleculares, tendo como atrativo a possibilidade de realizar estudos em grandes sistemas, obtendo uma precisão aceitável e um baixo custo computacional [5,9], e espaço em memória [6,10]. Os métodos tradicionais da Química Quântica são baseados em termos das funções de ondas de muitos elétrons $\Psi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ [7]. Já a DFT descreve o sistema eletrônico baseada na densidade eletrônica, $\rho(\vec{r})$, que ao contrário dos outros métodos tradicionais baseados na função de onda multieletrônica, permite uma formulação conceitual mais acessível [10].

Os fundamentos teóricos formulados por Hohenberg e Kohn para descrever a teoria, como:

(i) a função de onda do estado fundamental é um funcional da densidade eletrônica, que determina o potencial externo do sistema $v(r)$ e o Hamiltoniano completo;

(ii) a energia total do sistema é maior ou igual a energia exata, havendo aproximação da densidade eletrônica $\tilde{\rho}(\vec{r})$, logo, $\tilde{E}[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0$. Sob um potencial externo, a energia pode ser escrita como

$$E_v[\rho(\vec{r})] = \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + F[\rho] \quad (2.28)$$

onde $F[\rho]$ é um funcional universal da densidade, sem dependência do potencial externo e pode ser representado pela soma dos funcionais da energia de repulsão e energia cinética. Assim, pode-se escrever a energia como,

$$\tilde{E}[\tilde{\rho}] = \int v(\vec{r})\tilde{\rho}(\vec{r})d\vec{r} + F[\tilde{\rho}] \geq E[\rho] = E_0 \quad (2.29)$$

Kohn e Sham propuseram uma forma para determinar a densidade eletrônica, no entanto, não se conhece uma função analítica para esta função [6]. Porém, uma forma alternativa de achar a função de ρ que minimiza a energia do sistema é utilizar o método de autoconsistência, a partir das equações de HF. Um comparativo com estes dois métodos

pode ser observado na tabela a seguir.

HF (1928, 1930)	DFT (1964, 1965)
$E = E[\Psi, R_\alpha]$	$E = E[\rho, R_\alpha]$
$E = \int \Psi^* \left[\sum_i \hat{h}_i + \sum_{i>j} \frac{1}{r_{ij}} \right] \Psi d\tau$	$E = T[\rho] + U_{ext+coul}[\rho] + E_{xc}[\rho]$
$\Psi = \{\psi_1(1)\psi_2(2)\dots\psi_n\}$	$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}) ^2$
$\frac{\partial E}{\partial \Psi} = 0$	$\frac{\partial E}{\partial \rho} = 0$
$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V_x^i(\vec{r})] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$	$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_c(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r})] \psi_i = \varepsilon_i \psi_i$

Tabela 2.1: Comparativo entre os métodos HF e DFT [6]

A energia total do sistema é determinada, segundo Kohn e Sham, como

$$E = \sum \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}_1)\rho(\vec{r}_2)}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + E_{xc}[\rho] - \int \rho(\vec{r})v_{xc}(\vec{r})d\vec{r} \quad (2.30)$$

onde o termo ε_i é a energia cinética de um sistema de elétrons não interagentes com densidade $\rho(\vec{r})$; a primeira integral representa a repulsão elétron-elétron de Coulomb; E_{xc} é a energia de troca e correlação, e na segunda integral o termo $v_{xc}(\vec{r})$ que na representação de Kohn-Sham é definida como a derivada funcional da energia total de troca-correlação [6], sendo

$$v_{xc}(\vec{r}) = \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (2.31)$$

e

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\vec{r})|^2. \quad (2.32)$$

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

A DFT foi originalmente utilizada na descrição das propriedades de transporte de carga em metais e semicondutores inorgânicos e, recentemente, também foi utilizada na descrição do transporte de carga em semicondutores orgânicos [41]. Para uma descrição mais detalhada da DFT, sugerimos as referências [5,6,7].

Neste trabalho, utilizaremos tanto o método de HF quanto a DFT para calcular um parâmetro de interesse ao transporte de carga em semicondutores orgânicos: o acoplamento eletrônico.

3 Semicondutor Orgânico *vs* Inorgânico

3.1 Estrutura Eletrônica

A estrutura eletrônica dos átomos, moléculas e agregados moleculares define, dentre várias outras propriedades, a condutividade elétrica dos materiais, podendo estes ser condutores, isolantes ou semicondutores. Em átomos isolados, os elétrons encontram-se associados em níveis de energia discretos. Algo semelhante ocorre em moléculas pequenas. Já no caso de um polímero, por exemplo, o grande número de átomos e, por conseguinte, de elétrons, estão associados a um número muito grande de níveis de energia que passam a ser quase que contínuos e indistinguíveis. Do estado sólido, podemos usar o termo “bandas de energia” para denominar estas regiões.

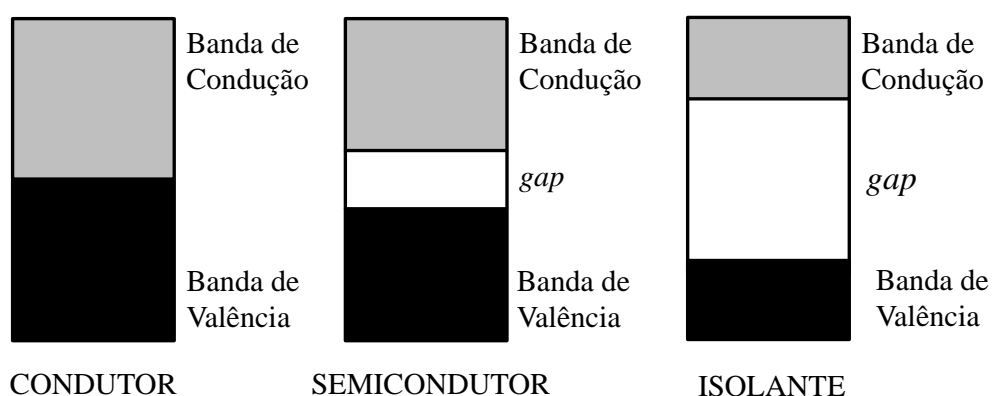


Figura 3.1: Estrutura de bandas de energia.

A ocupação eletrônica esquemática das energias possíveis de um sólido (Figura 3.1) está agrupada em duas bandas de energia, a banda de condução (mais alta) e a banda de valência (mais baixa), sendo que entre essas bandas existe o *gap* de energia

(no caso dos isolantes e dos semicondutores). Sabemos que todo sólido possui elétrons, e, ao aplicarmos um campo elétrico neste sólido, o movimento resultante dos elétrons, está associado a condutividade elétrica de um material, de acordo com a quantidade de portadores de carga que estejam livres para se deslocar. A depender da distância de *gap* que separam essas bandas, conheceremos as propriedades condutoras do material. Se o *gap* entre elas for suficientemente grande, mesmo com aplicação de um campo ou a alta temperatura, não será possível que os portadores de carga livre se desloquem para a banda de condução, tendo então um isolante.

Os elétrons em um átomo obedecem ao Princípio da Exclusão de Pauli, baseado na Mecânica Quântica, onde dois elétrons não podem, simultaneamente, ocupar o mesmo estado quântico. Sabemos que os elétrons da camada de valência (último nível de uma distribuição eletrônica), possuem menor energia, já que estão mais afastados do núcleo que os demais, normalmente eles participam das ligações químicas, por serem os mais externos. Os processos de excitação eletrônica ou injeção de cargas constituem mecanismos de geração de “buracos”, quando aplicamos um campo elétrico, onde excita o elétron, que por sua vez, vai para a banda de condução; ou, quando aplica uma polarização induzindo cargas em um material semicondutor, onde os elétrons migram para uma dada região e os buracos são liberados para o transporte [8,9].

De acordo o Princípio da Exclusão de Pauli, em uma banda completamente cheia, não há estados livres para os elétrons se deslocarem quando aplicamos um campo, de forma que só podem trocar de posições, devido à indistinguibilidade dos elétrons, não surgem alterações perceptíveis. Teremos um condutor, quando as bandas estiverem parcialmente preenchidas e o *gap* entre elas for mínimo, e os elétrons deslocam-se livremente entre as bandas. No caso dos semicondutores, temos um caso particular, a distância de *gap* é intermediária em relação aos condutores e isolantes. À temperatura ambiente, os elétrons não adquirem energia suficiente para ocupar níveis de energia vagos da camada de condução, portanto, possuem baixa condutividade com tendência a crescer, caso ocorra o aumento da temperatura ou em resposta a um campo aplicado, devido à excitação dos elétrons ou polarização do material, no caso dos transistores por efeito de campo.

A principal diferença de um condutor, semicondutor e isolante é o *gap* de energia, a energia necessária para que o elétron salte da banda de valência para a banda de

condução. Quanto maior o *gap*, mais difícil à promoção de um elétron, caso contrário, aumenta a condução desse material. Quando o elétron é promovido, criam-se os “buracos” na camada de valência (tratados como partículas dotadas de carga positiva), gerando o par elétron-buraco, denominado éxciton. A corrente se forma, quando há separação da “ligação” do buraco com o elétron (éxciton), caso contrário, ocorrerá uma recombinação de carga.

3.1.1 Caracterização dos Semicondutores

Uma nova tecnologia de materiais semicondutores, à base de carbono, tem gerado grande interesse no cenário tecnológico, são os semicondutores orgânicos. A síntese dos compostos e a manipulação das moléculas orgânicas tem possibilitado o avanço dos dispositivos eletrônicos. Os semicondutores orgânicos, em geral, são constituídos de moléculas orgânicas conjugadas formadas, principalmente, por cadeias de carbono e suas propriedades elétricas são diferentes das propriedades dos semicondutores inorgânicos.

A tecnologia eletrônica atual é primordialmente baseada em semicondutores inorgânicos, como o Silício. A estrutura eletrônica na camada de valência de um cristal de silício (Si), por exemplo, é estabelecida por ligações covalentes entre os átomos bem próximos, constituindo um sistema ordenado. O Si é classificado como um semicondutor, porém, comporta-se como um isolante em estado puro, devido ao compartilhamento dos quatro elétrons na sua camada de valência. No entanto, combinado com outros elementos ou sob influência de campos aplicados e/ou o aumento da temperatura, que provoca a diminuição do *gap* entre suas bandas e permite a mobilidade maior das cargas, [10], torna-se um bom semicondutor, caracterizado por uma estrutura de bandas com larguras típicas de $\sim 1eV$, [11] (Figura 3.2).

O Si é um semicondutor intrínseco com baixa condutividade. Combinado com outros elementos há um aumento significativo na sua condutividade elétrica, sendo que elétrons e buracos são liberados dos átomos de cristal do Si para o transporte de carga balístico, caracterizado por uma função de onda plana deslocalizada. Por possuir alta pureza, o confere a qualidade de ser o semicondutor mais utilizado na eletrônica. Estes semicondutores são aplicados em circuitos integrados, células fotoelétricas e diversos componentes eletrônicos [1,12].

Por outro lado, os semicondutores orgânicos tem atraído atenção por ser uma alternativa eficiente na composição de dispositivos eletrônicos. Comparado com os semicondutores inorgânicos convencionais, eles oferecem vantagens devido ao fácil processamento, baixo custo e flexibilidade [13,14,15]. Por exemplo, o rubreno, comparado com o Si, pode-se dizer que há uma estrutura cristalina, sendo que suas moléculas são ligadas entre si por fracas interações intermoleculares (ligações de van der Waals), [16], e seus átomos são ligados covalentemente. Devido às fracas interações intermoleculares (ligações fracas), o resultado é uma mobilidade de carga consideravelmente menor e largura de banda, também, menor que a do Si (Figura 3.2).

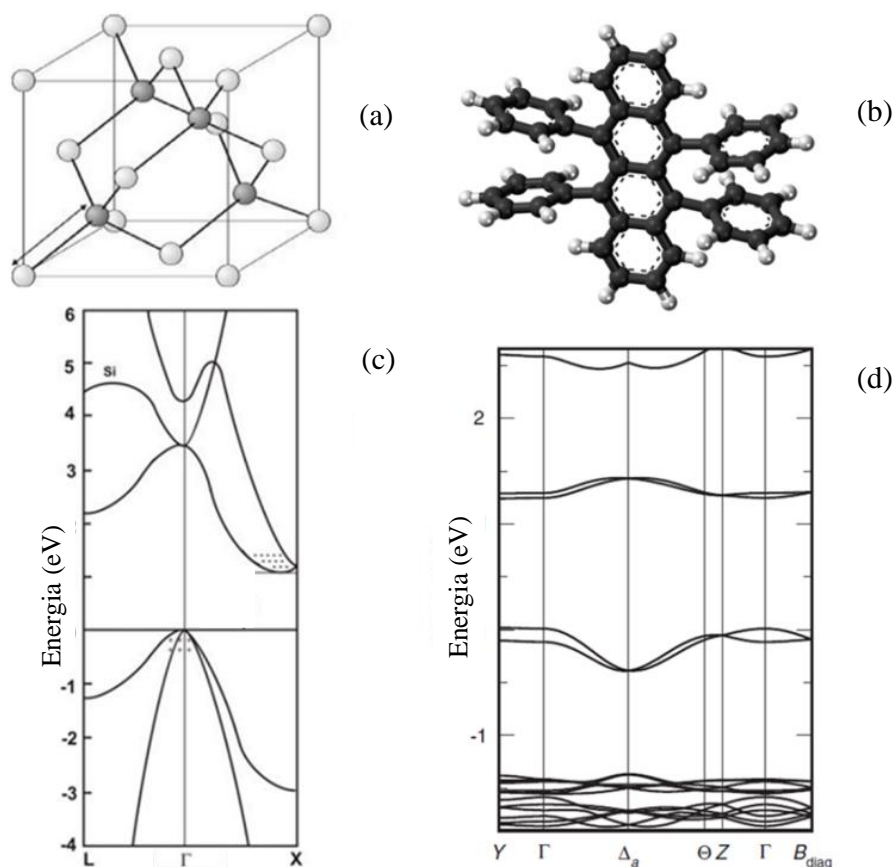


Figura 3.2: Moléculas do silício e rubreno (a) e (b), respectivamente; representação das bandas de energia para a molécula do Si (c) e para o rubreno (d) (adaptada da referência [16]).

A maioria dos sólidos orgânicos são desordenados. Por conseguinte, a ordem do sistema e sua estrutura de bandas são comprometidas. O transporte que antes (se-

micondutor inorgânico) era descrito por uma onda plana deslocalizada, passa a ter o comportamento de uma onda plana localizada. Medições feitas com cristais do rubreno, com um campo induzido, [16], constataram mobilidade do buraco de até $20\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Até então, o pentaceno era a referência em mobilidade de buraco em semicondutores orgânicos à baixa temperatura, com mobilidade de cargas de $35\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$.

A mobilidade dos portadores de carga (elétron e buraco) em sistemas orgânicos cristalinos varia na escala de $10^{-4} - 10^1\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, em baixas temperaturas [1]. Além disso, há uma dependência no campo aplicado e na inserção de buracos e elétrons no sistema. Os semicondutores orgânicos possuem baixa mobilidade, que não é o caso, em geral, dos semicondutores inorgânicos. A eficiência do transporte de carga tem um papel fundamental no desempenho do dispositivo em questão e está diretamente relacionada ao grau de organização do sistema das cadeias no estado sólido, bem como da densidade química e/ou defeitos estruturais [1]. Muitos cristais apresentam poucas irregularidades em sua estrutura cristalina (Figura 3.3), permitindo ter características particulares, principalmente em aplicações tecnológicas.

Os semicondutores orgânicos, assim como os inorgânicos, podem ser classificados como transportadores de carga (elétron ou buraco). Em sistemas amorfos constituídos de pequenas moléculas, estas, em geral, não estão arranjadas de forma ordenada (Figura 3.3), e isso leva ao transporte localizado, contrariamente ao transporte balístico (deslocalizado) e, por conseguinte, com mobilidade de carga maior. O transporte ocorre quando os portadores de cargas se deslocam (saltando) de sítio a outro, conhecido como *hopping* [4].

A mobilidade de carga está relacionada com o grau de ordem do sistema. Em sistemas ordenados (cristalinos) a modelagem do transporte de carga, em baixas temperaturas, pode ser estimada pela teoria de bandas, como nos semicondutores inorgânicos, por exemplo. Já em sistemas desordenados, o portador de carga “salta” de uma molécula a outra, no processo de *hopping* (transferência de elétron). Espera-se, que com o aumento da temperatura, a largura de banda diminua e a mobilidade de carga também. Os portadores de carga passam então a ficar mais localizados, “saltando” de um sítio a outro. No modelo de teoria de bandas, os portadores de carga se encontram deslocalizados no cristal.

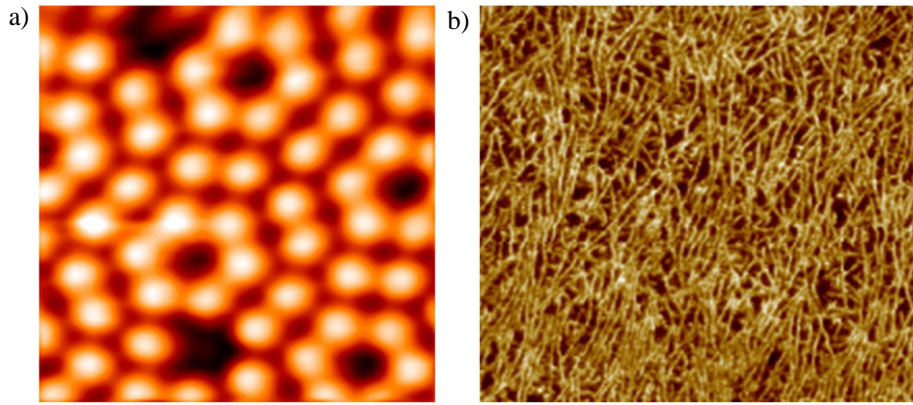


Figura 3.3: Paralelo entre as diferenças morfológicas entre um semicondutor inorgânico e um orgânico. (a) Superfície de Silício. (b) Superfície de um filme fino polimérico.

Um dos parâmetros fundamentais para o transporte de carga em materiais orgânicos, a nível microscópico, é a integral de transferência V [1] que expressa a facilidade da transferência de carga entre cadeias interagentes. A taxa da transferência de elétrons (*hopping*), k_{ET} , pode ser descrita como uma boa aproximação pela equação de Marcus [4,17,18]:

$$k_{ET} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi k_B T}} V^2 \exp\left(-\frac{(\Delta G + \lambda)^2}{4k_B T}\right) \quad (3.1)$$

onde T é a temperatura, λ a energia de reorganização, V é a integral de transferência (também conhecido como acoplamento eletrônico) entre moléculas adjacentes, ΔG é a energia livre de Gibbs e h e k_B são as constantes de Planck e Boltzmann, respectivamente. A energia de reorganização (λ) é a energia necessária para “reorganizar” a estrutura do sistema antes da transferência de elétrons e após a transferência. Pela equação acima, o acoplamento eletrônico deve ser maximizado para um transporte eficiente. Porém, a energia de reorganização do sistema deve ser pequena para que a eficiência do transporte aumente. A seguir, iremos descrever os métodos utilizados para a obtenção do acoplamento eletrônico.

3.2 Acoplamento Eletrônico

Semicondutores orgânicos tem sido objeto de estudo de grande interesse atualmente, devido às suas aplicações na nova geração de dispositivos eletrônicos. O mecanismo de transporte de carga destes materiais orgânicos desempenha papel fundamental na mobilidade de carga.

Em sistemas ordenados, como redes cristalinas, por exemplo, o transporte de carga ocorre por meio de bandas. Já em sistemas orgânicos, normalmente desordenados, o transporte ocorre por meio de *hopping*, de uma molécula carregada para outra neutra. Sendo, o objetivo principal em estudos de transferência de elétron, encontrar a taxa da transferência eletrônica, k_{ET} , que é melhor descrita pela teoria de Marcus. Da equação (3.1), vemos a relação de alguns parâmetros importantes para a taxa da transferência de elétrons, como a integral de transferência (acoplamento eletrônico), V , e a energia de reorganização, λ [1].

O acoplamento eletrônico indica o quanto duas moléculas estão acopladas. Para o cálculo de V , iremos lançar mão do método da divisão da energia em dímeros (DED) e métodos baseados em estados diabáticos, como o acoplamento direto (AD), como veremos mais adiante.

O processo do transporte de elétrons pode tornar-se exaustivo se levado em conta todos os átomos que participam do processo. Faz-se necessário uma simplificação do problema, uma vez que, um estudo quântico de todo o sistema se torna inviável. Podemos simplificar o problema reduzindo o sistema a dois estados eletrônicos de interesse, o estado inicial (D^-A) e o estado final (DA^-),



Antes do processo de transporte de elétrons, temos no estado inicial o elétron no doador (D^-A), e no estado final o elétron no aceitador (DA^-) (Figura 3.4). Na realização dos nossos cálculos do acoplamento eletrônico para o dímero do etileno, a molécula D é igual a molécula A.

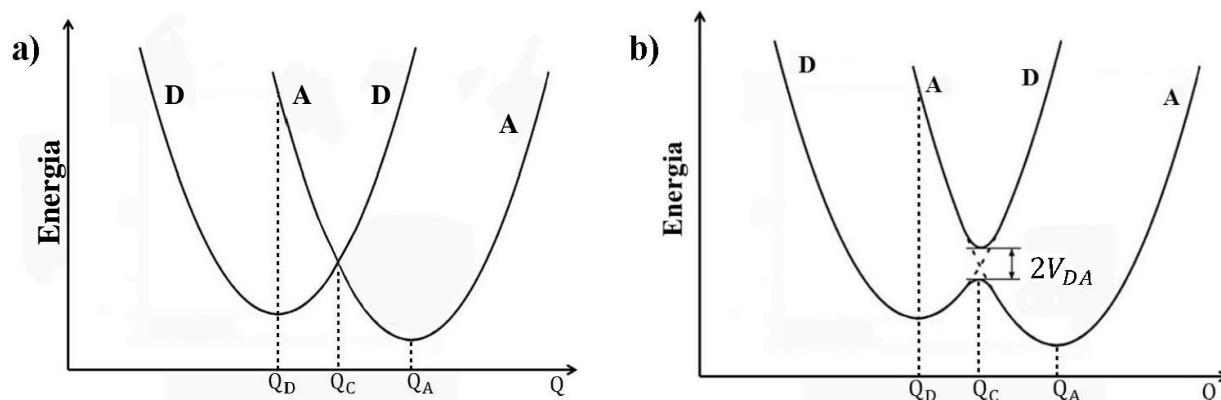


Figura 3.4: Superfície de energia potencial do estado inicial para o estado final em uma reação de transferência de elétron. a) SEP para uma reação diabática; Q_D e Q_A são as coordenadas nuclear na posição de equilíbrio e Q_C corresponde a menor energia na superfície de cruzamento entre o estado inicial e final. b) SEP para uma reação adiabática e V_{DA} é a diferença de energia entre as superfícies. (figuras adaptadas da referência [23])

No modelo da teoria de Marcus, a transferência de carga ocorre em função das coordenadas nucleares. Sendo, a superfície de energia potencial (SEP) do sistema, em função destas coordenadas. Na Figura 3.4a, podemos observar os pontos de energia mínima global correspondente à coordenada nuclear de equilíbrio na transferência eletrônica. No estado inicial (D^-A), a SEP possui um estado eletrônico localizado (Ψ_D) com energia mínima de equilíbrio em Q_D . Igualmente para o estado final (DA^-), com energia mínima global em Q_A no estado localizado (Ψ_A) na SEP. Claramente, $Q_D \neq Q_A$ sendo que na transferência de elétrons uma diferente configuração de equilíbrio surgirá. A energia de interação entre as curvas adiabáticas é dada pelo acoplamento eletrônico como,

$$V_{DA} = \langle \Psi_D | H | \Psi_A \rangle \quad (3.3)$$

onde H é o Hamiltoniano eletrônico do sistema dado pela aproximação de Born-Oppenheimer (termos de energia cinética nuclear e repulsão nuclear são desprezados). Assim, a transferência de elétrons é uma transição da superfície diabática D para a superfície diabática A , governado pelo princípio de Franck-Condon (a configuração nuclear permanece a

mesma antes e durante a transição) [14].

Quando V_{DA} é igual à zero, as duas superfícies de energia potencial se cruzam, tendo a mesma energia e configuração nuclear, Q_C (Figura 3.4a). Se V_{DA} é diferente de zero, os estados diabáticos Ψ_D e Ψ_A não diagonalizam o Hamiltoniano eletrônico \mathbf{H} . A degenerescência no cruzamento das superfícies diabáticas serão removidas diagonalizando \mathbf{H} e duas novas SEP são formadas gerando o “cruzamento evitado”, como demonstrado na Figura 3.4b) . À medida que V_{DA} aumenta, o “cruzamento evitado” torna-se maior [14].

A divisão entre as duas curvas adiabáticas pode ser obtida resolvendo a equação para a reação dada por $D^-A \rightarrow DA^-$, quando o elétron inicialmente está localizado no doador (D), torna-se localizado no aceitador (A), escrita como

$$\mathbf{H} - E\mathbf{S} = \begin{pmatrix} H_{ii} - S_{ii}E & H_{if} - S_{if}E \\ H_{if} - S_{if}E & H_{ff} - S_{ff}E \end{pmatrix} \quad (3.4)$$

onde \mathbf{H} é a matriz do hamiltoniano e \mathbf{S} a matriz overlap do sistema, são dados por:

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} H_{ii} & H_{if} \\ H_{if} & H_{ff} \end{pmatrix} \quad (3.5)$$

e

$$\mathbf{S} = \begin{pmatrix} 1 & S_{if} \\ S_{if} & 1 \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

os índices i e f representam o estado inicial e final, respectivamente.

Resolvendo a equação secular (3.4), a degenerescência no “cruzamento evitado” da superfície de energia potencial será removida e o desdobramento de energia entre as superfícies adiabáticas é dado por:

$$\Delta = \frac{\sqrt{(H_{ii} - H_{ff})^2 - 4(H_{ii} + H_{ff})H_{if}S_{if} + 4H_{ii}H_{ff}S_{if}^2 + 4H_{if}^2}}{1 - S_{if}^2}. \quad (3.7)$$

No ponto de cruzamento das curvas Q_C na Figura 3.4, $H_{ii} = H_{ff}$, e assim

$$\Delta_{QC} = 2 \frac{(H_{if} - H_{ii}S_{if})}{1 - S_{if}^2} \quad (3.8)$$

ou

$$\Delta_{QC} = 2 \frac{H_{if} - S_{if} \frac{(H_{ii} + H_{ff})}{2}}{1 - S_{if}^2}. \quad (3.9)$$

Se nós definirmos e_i e V_{ij} como:

$$H_{ii} = e_i \longrightarrow \text{a energia de sítio} \quad (3.10)$$

e

$$H_{ij} = V_{ij} \longrightarrow \text{o acoplamento eletrônico ou integral de transferência,} \quad (3.11)$$

podemos reescrever a equação como:

$$\Delta_{QC} = 2 \frac{V_{if} - S_{if} \frac{(e_i + e_f)}{2}}{1 - S_{if}^2}. \quad (3.12)$$

Se S_{if} for zero, teremos:

$$\Delta_{QC} = 2V_{if}, \quad (3.13)$$

ou usando outra notação, podemos dizer que $\Delta E = 2V$.

Existem vários métodos comuns para o cálculo do acoplamento eletrônico. Listaremos a seguir o método de divisão da energia em dímeros (DED), usando o pacote computacional do Gaussian'09 e o método do acoplamento direto (AD), usando a nova ferramenta do pacote computacional do Q-chem 4.1 e o Gaussian'09, discutindo as vantagens, limites e propriedades gerais destes esquemas incluindo os métodos computacionais utilizados para o cálculo do acoplamento eletrônico.

3.2.1 Divisão da Energia em Dímeros

Uma das maneiras mais simples de se estimar o acoplamento eletrônico de um sistema molecular periódico é extraíndo um dímero deste sistema e calculando sua estrutura eletrônica. O método de *tight binding* ou o método de Hückel nos diz que o valor do acoplamento para buracos (elétrons) pode ser estimado com o método do desdobramento em energia (ΔE) que surge devido ao acoplamento eletrônico entre as moléculas [14,15]. Consiste em calcular o acoplamento em um dímero, ao invés de um sistema [5].

A simplificação deste método pode ser feita a fim de estimar o acoplamento eletrônico fazendo uma aproximação a um elétron, aplicando o teorema de Koopmans. Considerando um orbital molecular localizado sobre cada sítio, correspondente o conjunto do orbital molecular mais alto ocupado HOMO (do inglês, *Highest Occupied Molecular Orbital*) para o transporte de buracos e o conjunto do orbital molecular mais baixo desocupado LUMO (do inglês, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) para o transporte de elétrons. Logo, o acoplamento eletrônico pode ser calculado da divisão da energia dos orbitais HOMO, HOMO-1 e LUMO, LUMO+1, como ilustrado na Figura 3.5.

Assim, o acoplamento eletrônico relacionado ao transporte de buracos é dado por:

$$V = \frac{E_H - E_{H-1}}{2} \quad (3.14)$$

onde E_H e E_{H-1} são as energias dos orbitais HOMO e HOMO-1 de um dímero. Igualmente, para o cálculo do transporte de elétrons, temos:

$$V = \frac{E_{L+1} - E_L}{2} \quad (3.15)$$

sendo, E_{L+1} e E_L as energias dos orbitais LUMO+1 e LUMO, respectivamente.

Devido à facilidade e acessibilidade este método é largamente usado. Uma das deficiências do método da divisão da energia em dímeros é que ele não leva em conta a

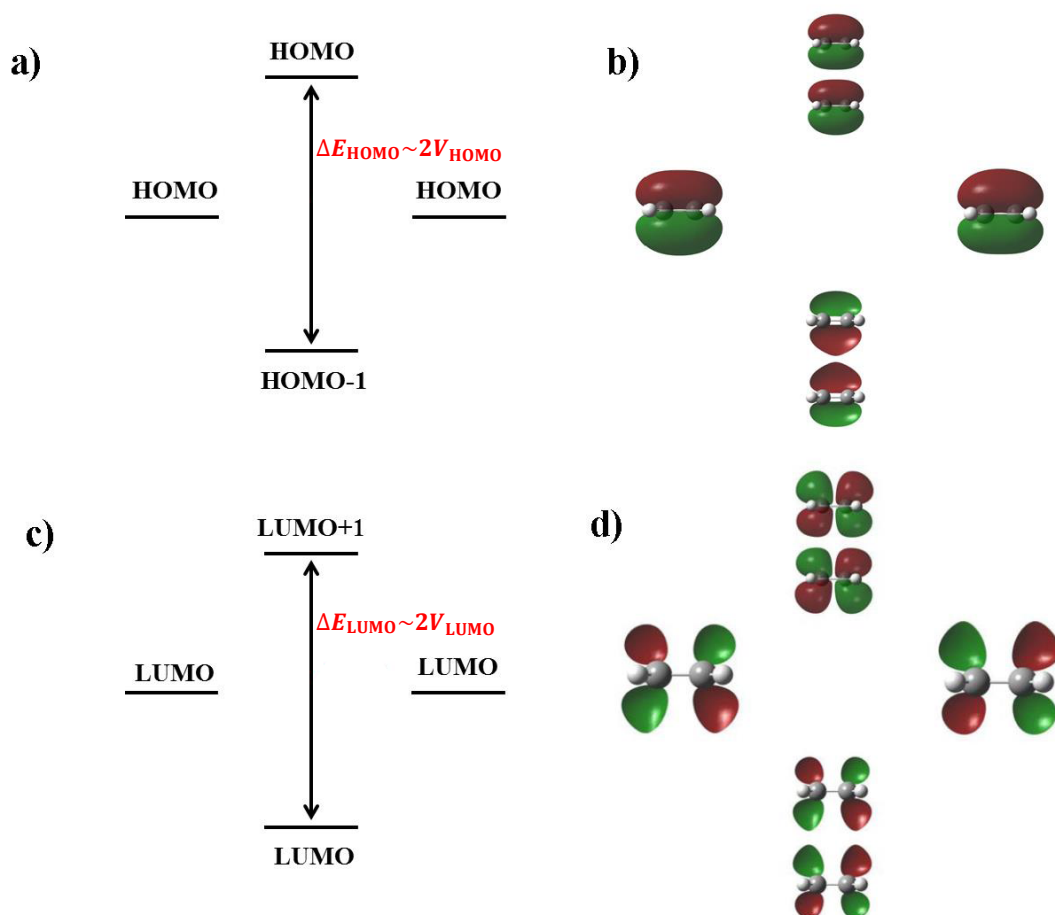


Figura 3.5: a) HOMO de duas moléculas de etileno separadas a uma grande distância (esquerda e direita) e de um dímero no centro. O desdobramento em energia dos níveis (ΔE_{HOMO}) é aproximadamente igual ao dobro do acoplamento eletrônico para buracos. b) Ilustração dos orbitais de fronteira correspondentes aos níveis da Figura 3.5a. c) LUMO de duas moléculas, com explicação análoga a Figura 3.5a, com desdobramento em energia dos níveis (ΔE_{LUMO}) para a transferência de elétrons. d) Ilustração dos orbitais de fronteira correspondentes aos níveis da Figura 3.5c.

variação da energia de sítio. Ou seja, quando a energia de sítio é diferente, o acoplamento resultante deste método será inapropriado, representado na Figura 3.6.

Claramente, haverá uma contribuição da diferença de energia de sítio no desdobramento de energia ΔE e, por conseguinte, este método não fornecerá resultados precisos para o acoplamento eletrônico.

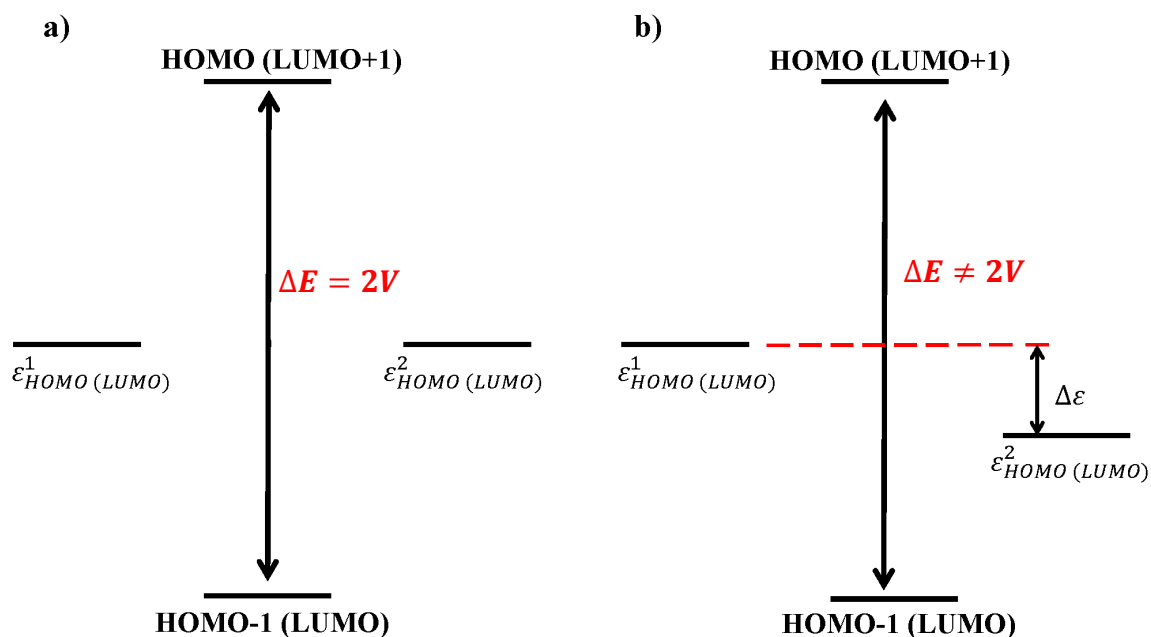


Figura 3.6: a) Ilustração dos níveis de energia quando as energias de sítio são equivalentes, b) e não equivalentes.

Para resolvermos este problema, precisamos então calcular o acoplamento a partir de sua definição. Ou seja, precisamos avaliar o elemento de matriz H_{if} (V_{if}) constituindo o método do cálculo do acoplamento direto ou, também, conhecido como cálculo do elemento de matriz, dado pela expressão abaixo,

$$\langle \Psi_i | H | \Psi_f \rangle, \quad (3.16)$$

onde Ψ_i e Ψ_f representa o estado inicial e final, respectivamente, constituindo o método do cálculo do acoplamento direto ou, também, conhecido como cálculo do elemento de matriz, como veremos a seguir.

3.2.2 Acoplamento Direto

O cálculo do acoplamento eletrônico é, frequentemente, baseado no modelo de dois estados, constituído do estado inicial e final do doador e aceitador, respectivamente,

separados por um intervalo de energia, *gap*, dos estados eletrônicos ocupados (HOMO) e desocupados (LUMO). Estes estados estão associados a representações de um elétron efetivo que apresenta localização nas regiões doadora e aceitadora. O método do acoplamento direto (AD) trata os estados, como cargas localizadas e calcula diretamente os elementos de matriz V_{if} e S_{if} .

Usando as definições (3.10) e (3.11), podemos reescrever o Hamiltoniano como

$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} e_i & V_{if} \\ V_{if} & e_f \end{pmatrix}. \quad (3.17)$$

Sendo o acoplamento eletrônico ou integral de transferência definido como:

$$V_{if} = \langle \Psi_i | H | \Psi_f \rangle, \quad (3.18)$$

e a energia de sítio, e_i dada por:

$$e_i = \langle \Psi_i | H | \Psi_i \rangle. \quad (3.19)$$

Os orbitais do monômero Ψ_i usados para encontrar V_{if} e e_i são dados em um conjunto não ortogonal entre os estados inicial e final. Para manter as mesmas características iniciais de Ψ_i , precisamos de um conjunto de bases ortogonais, que pode ser obtido por meio de uma transformação simétrica de Löwdin, descrita como

$$\mathbf{H}_{\text{eff}} = \mathbf{S}^{-1/2} \mathbf{H} \mathbf{S}^{1/2}, \quad (3.20)$$

o resultado é dado em uma base ortonormalizada simetricamente. Aplicando essa transformação, a equação (3.17) se torna ortogonal com um novo conjunto de energias de sítio e acoplamento eletrônico. Assim,

$$\mathbf{H}^{\text{eff}} = \begin{pmatrix} e_i^{\text{eff}} & V_{if}^{\text{eff}} \\ V_{if}^{\text{eff}} & e_f^{\text{eff}} \end{pmatrix}, \quad (3.21)$$

onde o elemento de matriz fora da diagonal representa o *acoplamento eletrônico* e é definido como

$$V^{\text{eff}} = H_{\text{if}}^{\text{eff}} = \frac{V - S \frac{(e_i + e_f)}{2}}{1 - S_{if}^2}, \quad (3.22)$$

sendo, as energias de sítio dadas por:

$$e_i^{\text{eff}} = \frac{1}{2} \frac{(e_i - e_f) - 2VS + (e_i - e_f)\sqrt{1 - S^2}}{1 - S^2}, \quad (3.23)$$

$$e_f^{\text{eff}} = \frac{1}{2} \frac{(e_i - e_f) - 2VS - (e_i - e_f)\sqrt{1 - S^2}}{1 - S^2}. \quad (3.24)$$

A divisão da energia entre um dímero em uma base ortonormalizada é dado por:

$$\Delta E = \sqrt{(e_i^{\text{eff}} - e_f^{\text{eff}})^2 + 4(V^{\text{eff}})^2}. \quad (3.25)$$

Da equação acima, podemos observar que quando as energias dos sítios são iguais ($e_i^{\text{eff}} = e_f^{\text{eff}}$), o acoplamento será estimado como a metade da energia, como mencionado anteriormente, comprovando a deficiência do método da divisão da energia. Este método, como veremos mais adiante, já corrige a diferença da energia de sítio do método anterior. Quando os monômeros não estão em uma configuração equivalente, as energias de sítios são diferentes. Assim, ΔE pode ser afetado por essas energias, desprezando este fato, o método da DED sobrestima o valor de V .

Para a obtenção do acoplamento eletrônico usando o método direto, iremos usar a representação da função de onda dos orbitais e dos estados carregados, como veremos a seguir.

Representação dos Orbitais $\Psi_i = \Psi_{HOMO}^A$, $\Psi_f = \Psi_{HOMO}^B$

Usamos o pacote computacional do Gaussian'09 para a realização do cálculo do acoplamento eletrônico pelo elemento de matriz. O teorema de Koopmans é utilizado na aproximação das funções de onda dos orbitais para representar o V , entre os estados de energia no doador e no aceitador. Estes estados de energia dos semicondutores orgânicos compõem os orbitais moleculares, que apresentam o conjunto do orbital molecular mais alto ocupado HOMO e o conjunto do orbital molecular mais baixo desocupado LUMO. Portanto, o acoplamento baseado nessa aproximação é dado por:

$$V = \langle \Psi_{HOMO}^A | H | \Psi_{HOMO}^B \rangle, \quad (3.26)$$

onde a função de onda para o transporte de buracos é aproximada como Ψ_{HOMO} e

$$V = \langle \Psi_{LUMO}^A | H | \Psi_{LUMO}^B \rangle. \quad (3.27)$$

no transporte de elétrons com a função de onda aproximada Ψ_{LUMO} . Os semicondutores orgânicos são transportadores, também, de buracos [1]. Assim, apresentaremos os nossos resultados em termos da representação dos orbitais HOMO.

O método do acoplamento direto pela representação dos orbitais dispõe da vantagem de calcular o V entre os orbitais do tipo HOMO-HOMO, LUMO-LUMO e, também, entre HOMO-LUMO. Sendo, o último o mais apropriado para descrição da transferência de excitação de energia. Se aproxima mais da realidade, porém os orbitais são quase degenerados (HOMO muito próximo de HOMO-1).

Representação dos Estados Carregados $\Psi_i = \Psi_i^+$

O pacote computacional Q-Chem v.4.1 recentemente implementou em seu conjunto de *software*, uma ferramenta para o cálculo do acoplamento eletrônico de uma molécula carregada para outra que se encontra neutra. Avaliando, de fato, o sistema

como sendo carregado e sistema neutro, localizando a carga numa região do espaço, ou seja, na molécula sem a aproximação do teorema de Koopmans.

O valor do acoplamento é dado em função dos estados de carga carregada,

$$V = \langle \Psi^+ | H | \Psi^0 \rangle. \quad (3.28)$$

O pacote computacional do Q-chem, disponibiliza a aproximação “1+1” que combina as funções de onda, individualmente, da molécula do doador e aceitador para formar as funções de onda de carga-localizada [31]. Com a vantagem do baixo custo computacional permite um maior número de cálculos em simulações para a transferência de carga com bons resultados.

O acoplamento eletrônico no transporte de cargas em semicondutores orgânicos, pode ser estimado a partir dos métodos: divisão da energia em um dímero e pelo método direto (em termos dos orbitais ou estados de carga localizados). A síntese dessas três abordagens pode ser observada na tabela abaixo.

	Divisão da Energia em Dímeros	$\langle \Psi_{HOMO}^A H \Psi_{HOMO}^B \rangle$	$\langle \Psi^+ H \Psi^0 \rangle$
Vantagem	Fácil de Estimar o acoplamento eletrônico	Permite o cálculo de acoplamentos entre diferentes orbitais ($\langle \Psi_{HOMO} H \Psi_{LUMO} \rangle$)	Método que representa a realidade
Desvantagem	Aproximação ruim se a diferença de energia de sítio for grande	Orbitais quase degenerados; usa a aproximação de Koopmans	A carga pode estar totalmente localizada sobre um único sítio

Tabela 3.1: Síntese dos métodos para a obtenção do acoplamento eletrônico no transporte de carga

A seguir, iremos fazer comparações entre as três abordagens mencionadas para o cálculo do acoplamento eletrônico em um dímero de etileno.

4 Resultados e Discussão

Na realização deste trabalho, utilizamos o pacote computacional Q-Chem v.4.1 e o Gaussian'09 no cálculo do acoplamento eletrônico para o sistema modelo de um dímero do etileno. Utilizamos os métodos do HF e DFT, usando o funcional B3LYP com a função de base 6-31G(d) com polarização do tipo d , a fim de realizarmos comparações. O objetivo é validar os dados do acoplamento eletrônico para o sistema em estudo, analisando alguns parâmetros como a distância de uma molécula do dímero em relação a outra, ângulo de rotação em torno do eixo-z e dependência dos funcionais e base. Assim, fixamos uma molécula na origem e transladamos a outra à uma distância inicial de 4\AA no eixo-z, mantendo a distância dos átomos da borda fixa em relação a outra molécula. Para isso, usamos uma matriz de rotação para variar um monômero de 0° a 90° e com deslocamentos, R , ao longo do eixo-z de 4\AA e 5\AA .

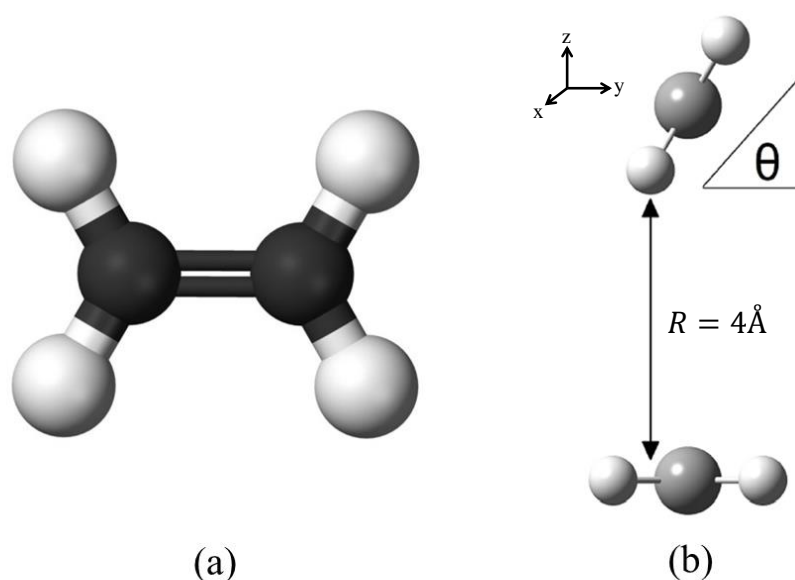


Figura 4.1: Molécula do Etileno (a) e dímero do Etileno com distância inicial de separação ao longo do eixo-z de 4\AA (b) .

A seguir, apresentaremos os resultados obtidos para o acoplamento eletrônico em função dos parâmetros citados e restringiremos o nosso estudo para o cálculo do V como uma aproximação do HOMO, pois a maioria dos materiais orgânicos são bons condutores de buracos [11].

4.1 Acoplamento Eletrônico para o Dímero do Etileno: ΔE vs $\langle \Psi_{\text{HOMO}} | \mathbf{H} | \Psi_{\text{HOMO}} \rangle$

Como primeiro exemplo, discutiremos a evolução do V e do desdobramento de energia (ΔE). Para isso, usamos o método baseado na divisão da energia em um dímero, a uma distância inicial entre os monômeros de 4Å, no nível de cálculo B3LYP/6-31G(d). Estudos demonstraram a confiabilidade desta base para o cálculo do acoplamento eletrônico, no qual fornece bons resultados com baixo custo [20]. Observamos que o acoplamento eletrônico e as energias de sítio dependem delicadamente da inclinação de uma molécula em relação a outra no dímero.

Em 0°, ou configuração cofacial, onde os monômeros estão paralelos (Figura 4.2), o valor de V e o ΔE apresentam valores máximos. Até $\sim 40^\circ$, $\Delta E \sim 2V$, sendo uma boa aproximação e ambos os métodos descrevem bem o valor do acoplamento eletrônico. A partir de 75°, ΔE passa a ter somente contribuições da diferença das energias de sítio (configurações completamente cofaciais são raramente encontradas em estruturas cristalinas).

Na configuração, também conhecida por, face-borda, em 90°, o valor de V é exatamente zero, devido a posição dos orbitais moleculares do tipo π [36], serem perpendiculares ao plano da molécula. Assim, os valores de *overlap* (S) também são zero. Neste caso $\Delta E = e_2^{\text{eff}} - e_1^{\text{eff}}$ e, portanto, se usarmos a aproximação $\Delta E = 2V$, veremos que cometeremos um grande erro na estimativa de V .

A Figura 4.2, ilustra claramente a falha do método da divisão da energia em dímeros. No caso em que a diferença da energia de sítio é pequena, ΔE é muito próximo de $2V$. A partir de 40°, percebe-se que a diferença da energia de sítio começa a desviar o

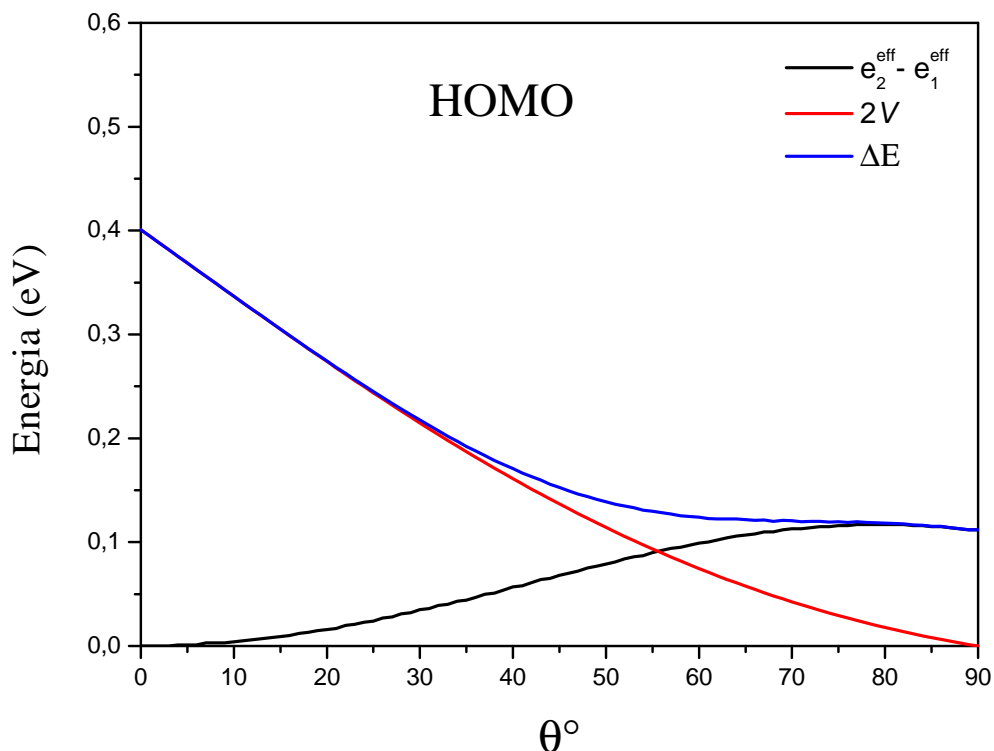


Figura 4.2: Evolução do acoplamento eletrônico e as diferenças das energias de sítios em função do ângulo de inclinação com a distância de 4\AA , usando o funcional B3LYP.

valor de ΔE do valor de $2V$ e, em 90° , ΔE é novamente igual a diferença da energia de sítio, pois $V = 0$.

Na escolha do funcional e conjunto de base empregado para a realização dos cálculos, notamos a influência dessa escolha. Constatamos que, o método direto na representação dos orbitais (usando o pacote computacional do Gaussian'09), demonstrou essa dependência. Comparado com o funcional B3LYP, no qual obtemos o valor máximo de $2V$ na ordem de $\sim 0,400$ eV, com o HF foi $\sim 0,534$ eV, mostrado na Figura 4.3.

O acoplamento eletrônico exhibe a dependência da distância que separa os monômeros do dímero, além da sua orientação. Quando começamos a aumentar o R , seu valor diminuiu significativamente, devido às interações entre os orbitais moleculares ficarem menores. Ambos os métodos utilizados demonstraram o mesmo comportamento para o valor de V , apresentados na Figura 4.3.

O comportamento do V e ΔE permanecem o mesmo com a escolha do novo

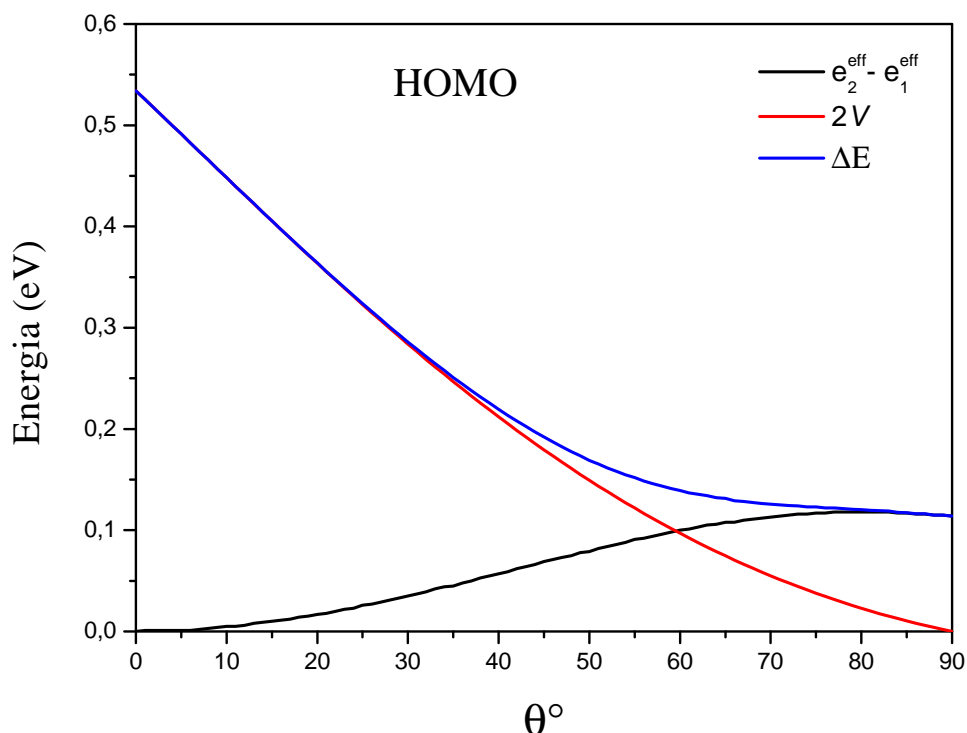


Figura 4.3: Evolução do acoplamento eletrônico e a diferença das energias de sítios em função do ângulo de inclinação com a distância de 4Å, usando o método HF.

método e mesma função de base (6-31G(d)), diferindo apenas a ordem dos seus valores (Figura 4.3). Aqui, no ângulo de aproximadamente 30° $\Delta E \sim 2V$ passando a ter dependência da diferença dos sítios de energia a partir de uma configuração quando está em aproximadamente 80°.

No caso de 4Å (Figura 4.2) comparado com 5Å (figura 4.4) percebemos que à medida que rotacionamos a molécula, a aproximação $\Delta E \sim 2V$ vai desviando até o ângulo de $\sim 70^\circ$, onde passa a ser uma má aproximação. Devido ao fato, de que em 90° o ΔE é igual a diferença da energia de sítio, Δe , e é diferente de zero. Nessa região a aproximação $\Delta E = 2V$ torna-se ruim. Já em 5Å o acoplamento por si só é menor. De um modo geral a curva do acoplamento monotonamente decresce até zero, além dos valores de R considerados.

A região de cruzamento entre as curvas na Figura 4.4 ocorre $\sim 40^\circ$ com 5Å e com 4Å (figura 4.2) em $\sim 55^\circ$. Este desvio de ΔE em relação a $2V$ é devido ao fato

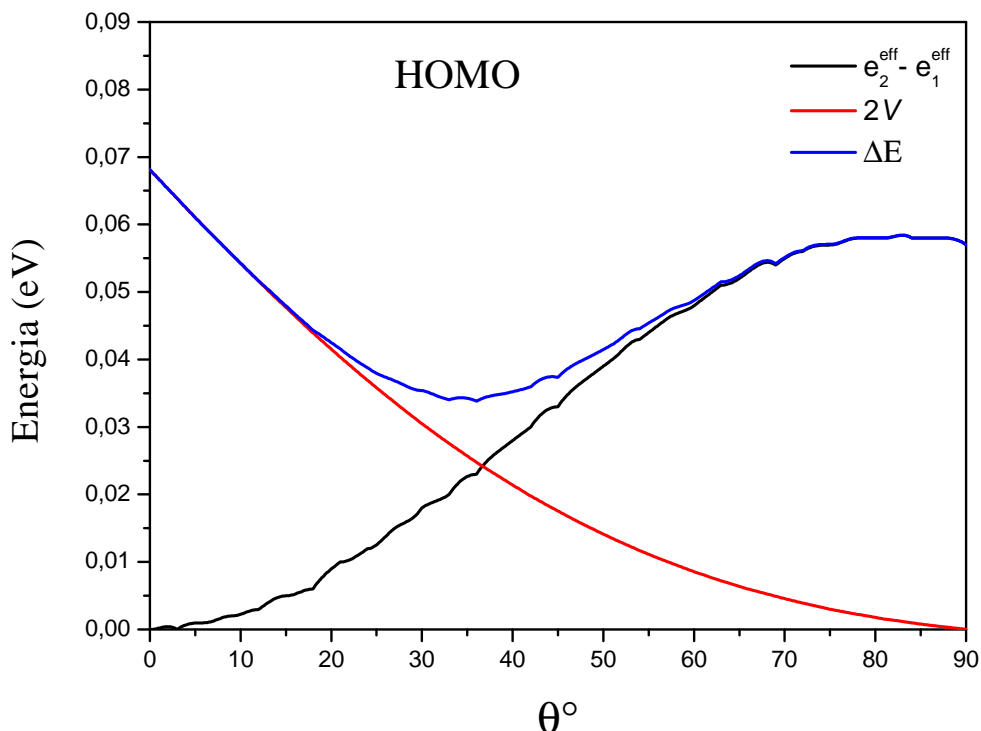


Figura 4.4: Evolução do acoplamento eletrônico e a diferença das energias de sítios em função do ângulo de inclinação com a distância de 5Å, usando o funcional B3LYP.

da rotação do monômero em relação ao outro, surgindo efeito de assimetria no ambiente, representada pela energia de sítio. Essa assimetria de ambiente tem energia típica de 0,1 eV (100 meV). Quando o acoplamento é muito maior que isso, 0,1 eV é pequeno comparado com o valor do acoplamento, então essa diferença de energia de sítio passa a ser um ruído, representado nas imperfeições da curva na Figura 4.4.

À medida que o acoplamento eletrônico vai diminuindo com o aumento da distância, a energia de sítio também começa a decair, mas em proporção menor. Na distância inicial considerada (Figura 4.2), os valores máximos de ΔE era $\sim 0,15\text{eV}$ e o $2V \sim 0,4\text{eV}$, enquanto que em 5Å (Figura 4.4), os valores máximos para ΔE e $2V$, são $\sim 0,055\text{eV}$ e $\sim 0,07\text{eV}$, respectivamente. O ΔE caiu de um fator de 0,095 e o $2V$ com um fator de 0,33. Assim, é possível perceber no gráfico uma diferença entre os valores, pois o acoplamento decai rapidamente e a energia de sítio levemente. Portanto, à medida que vai aumentando o R entre os monômeros e eles vão girando, vão ficando cada vez mais

distantes da aproximação $\Delta E \sim 2V$, porque a energia de sítio torna-se maior comparada com o acoplamento.

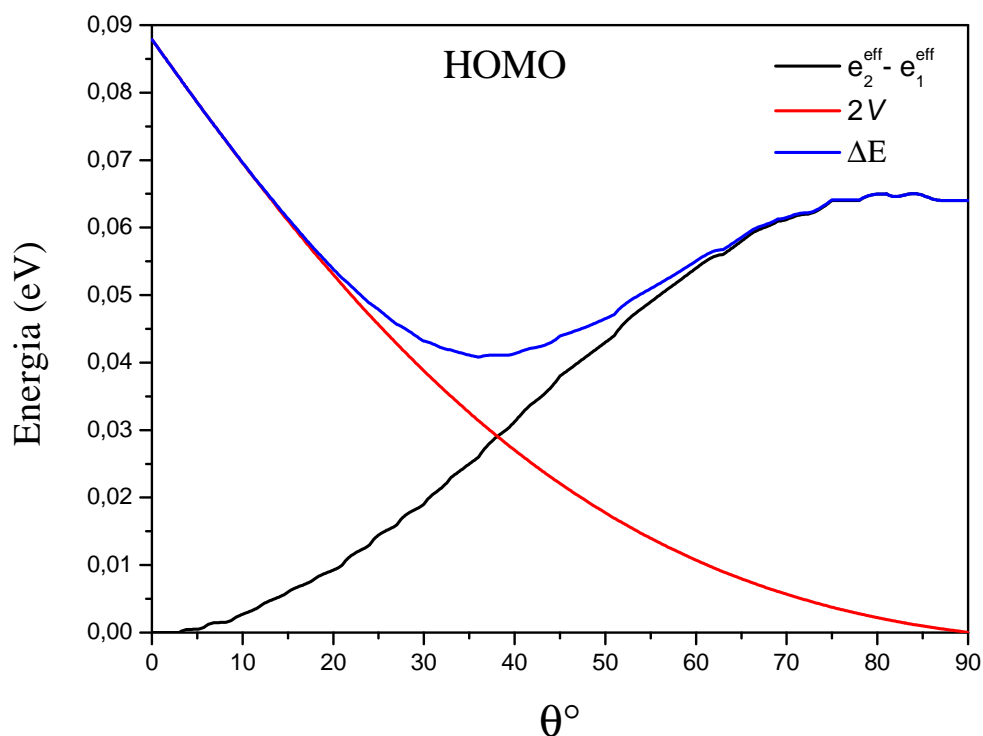


Figura 4.5: Evolução do acoplamento eletrônico e a diferença das energias de sítios em função do ângulo de inclinação com a distância de 5\AA , usando o método HF.

Usando o método HF para $R = 5\text{\AA}$ (Figura 4.5) os valores de $2V$ variam na ordem de $0,02\text{eV}$ em relação ao B3LYP. E as energias do ΔE e Δe possuem valores de máximo em $\sim 0,065\text{eV}$, diferindo no fator de $0,01$ comparado com o funcional anterior.

Quando analisamos um dímero fora do seu ambiente cristalino, uma diferença em energia de sítio é criada ocasionando erros, como denotado nos gráficos obtidos via o *software* Gaussian. Essa diferença de energia de sítio é zero quando estão na configuração cofacial, já que são iguais e o valor do acoplamento eletrônico ($2V$) é idêntico a divisão da energia (ΔE). À medida que rodamos uma molécula em relação a outra a diferença da energia de sítio vai aumentando, pois os sítios passam a ser diferentes e essa diferença é máxima quando chega em 90° . Nessa configuração o ΔE também possui seu valor de máximo.

4.2 Acoplamento Eletrônico para o Dímero do Etileno:

$$\langle \Psi_{\text{HOMO}} | \mathbf{H} | \Psi_{\text{HOMO}} \rangle_{(Gaussian)} \text{ vs } \langle \Psi^+ | \mathbf{H} | \Psi^0 \rangle_{(Q-Chem)}$$

Na Figura 4.6, comparamos o resultado obtido anteriormente do acoplamento a uma distância de 4Å com o encontrado no método implementado no *software* Q-Chem, usando o mesmo funcional e base (B3LYP/6-31G(d)). O valor do V_Q na configuração cofacial foi maior usando o Q-Chem do que o V_G usando o Gaussian na ordem de $\sim 0,25\text{eV}$ com uma boa precisão nos cálculos.

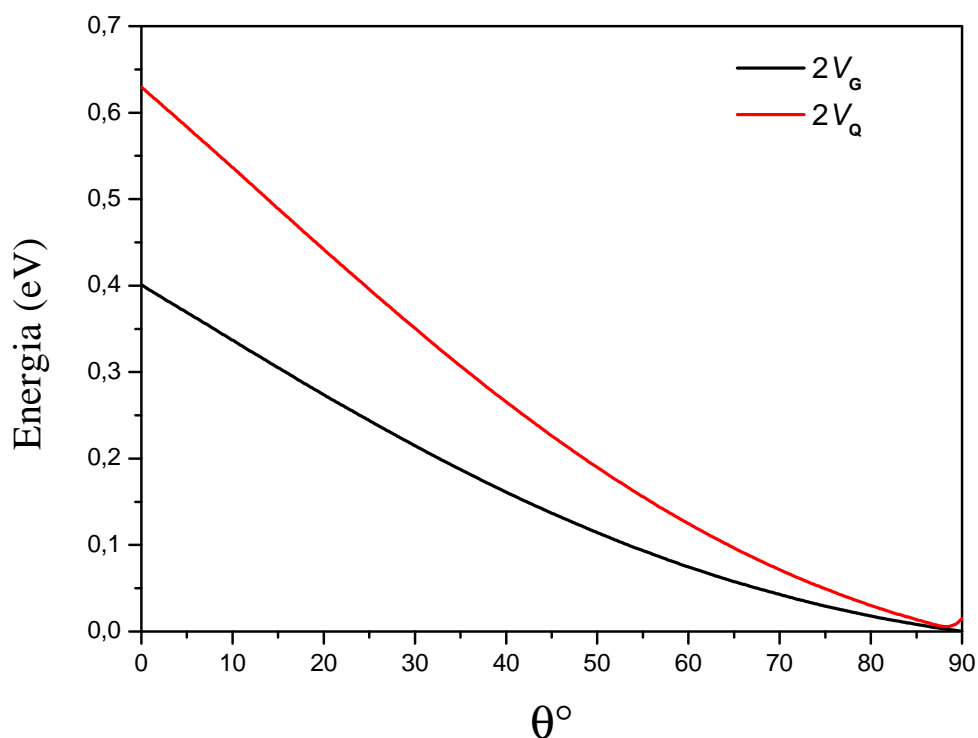


Figura 4.6: Comparação do acoplamento eletrônico derivado da DED e do AD para uma distância de 4Å usando o funcional B3LYP.

Para o cálculo realizado no Q-chem com o método HF, notamos uma pequena variação no valor máximo de V . Isto sugere que o cálculo realizado a partir do estado de carga localizado pouco difere com a escolha do funcional utilizado. A nível do B3LYP o valor de $2V$ foi estimado em $\sim 0,629$ eV já com o HF encontramos $\sim 0,624$ eV diferindo apenas a partir da terceira casa decimal, Figura 4.7. Enquanto que, os valores obtidos

utilizando o Gaussian, foi notória a diferença entre os valores obtidos para $2V$ em relação aos funcionais escolhidos com 0,400 eV (B3LYP) e 0,534 eV (HF) diferindo na ordem de 0,1 eV, sintetizados na Tabela 4.1.

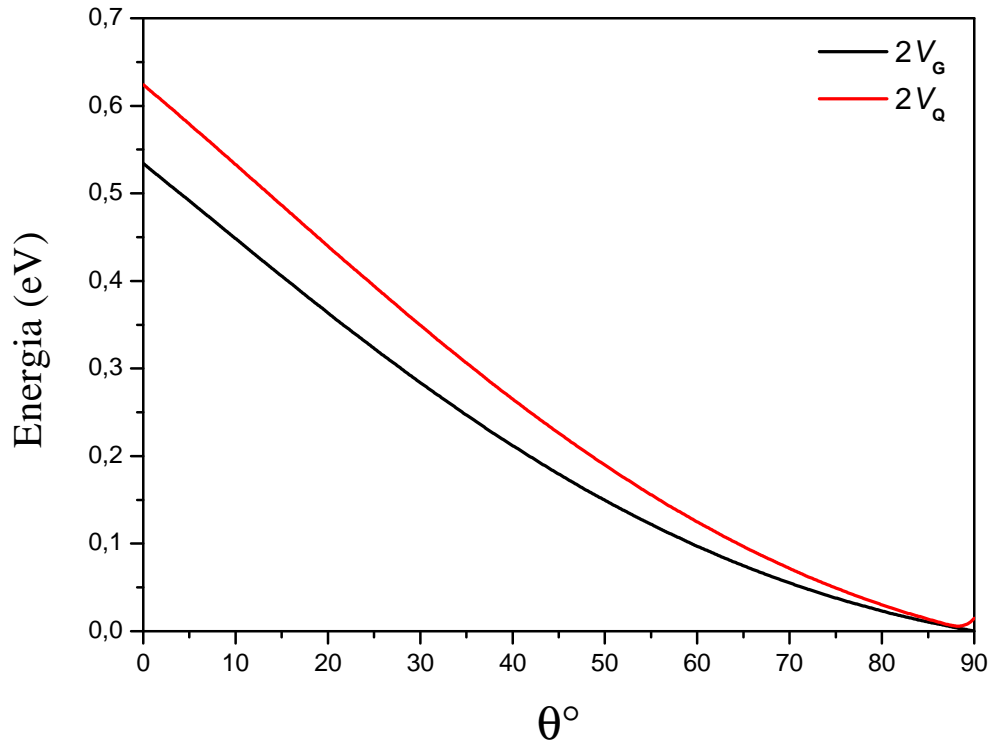


Figura 4.7: Comparação do acoplamento eletrônico derivado da DED e do AD para uma distância de 4 Å usando o método HF.

	$2V_Q$ (eV)	$2V_G$ (eV)	$2V_Q - 2V_G$ (eV)
B3LYP	0,629	0,400	0,229
HF	0,624	0,534	0,09
B3LYP-HF	0,005	0,134	

Tabela 4.1: Valores máximos do acoplamento eletrônico obtidos via Gaussian e Q-Chem para $R = 4\text{Å}$.

A discrepância do valor de V , tanto para o obtido via Q-Chem como Gaussian, foi considerável (Figura 4.8). Antes (4 Å) tínhamos o valor máximo de $2V_Q \sim 0,629\text{eV}$ e $2V_G \sim 0,400\text{eV}$. Afastando os monômeros com 5 Å de distância o $2V_Q \sim 0,113\text{eV}$ e o $2V_G \sim 0,068\text{eV}$, tendendo mais rapidamente a zero o $2V_Q$ na ordem de 0,516eV do que o

$2V_G$ na ordem de 0,332eV, em relação a separação de 4Å.

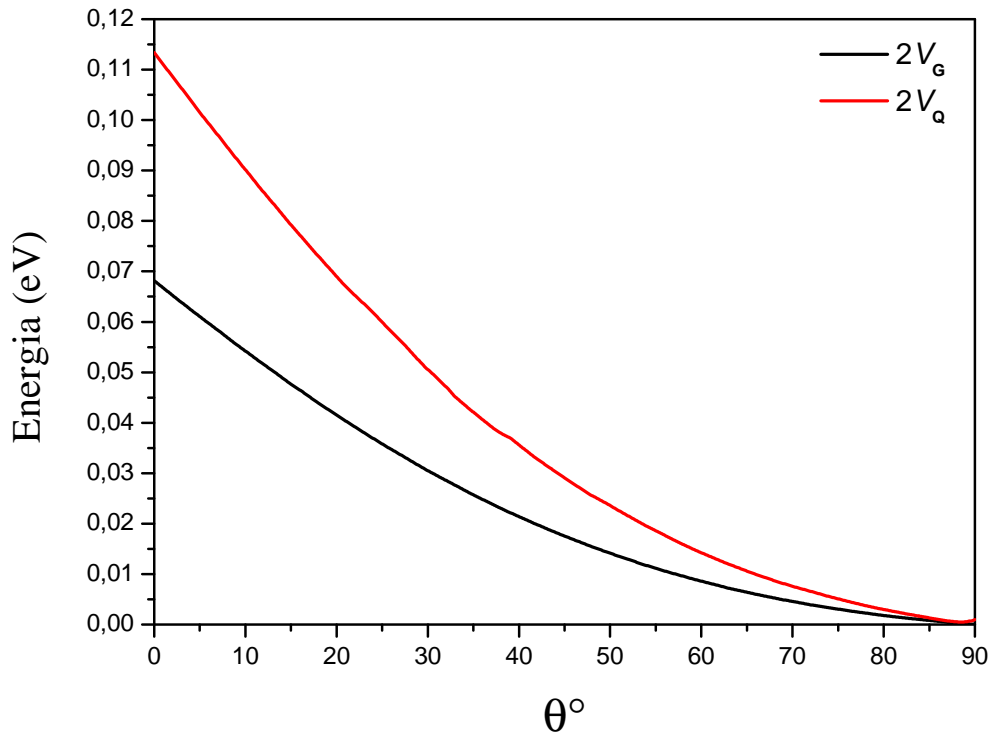


Figura 4.8: Comparação do acoplamento eletrônico derivado da DED e do AD para uma distância de 5Å usando o funcional B3LYP.

Analisando os resultados encontrados para o Q-Chem (Figura 4.9), com os obtidos usando as mesmas condições para o Gaussian, há novamente diferença entre os resultados. O valor máximo de $V_Q \sim 0,114\text{eV}$ enquanto que o de $V_G \sim 0,087\text{eV}$, comparado com o B3LYP cujo valor máximo de $V_Q \sim 0,113\text{eV}$, há pouca influência do funcional utilizado, diferindo com um pequeno fator de 0,001. A síntese desses valores pode ser observado na tabela 4.2.

	$2V_Q$ (eV)	$2V_G$ (eV)	$2V_Q - 2V_G$ (eV)
B3LYP	0,113	0,68	0,045
HF	0,114	0,087	0,027
B3LYP-HF	0,001	0,019	

Tabela 4.2: Valores máximos do acoplamento eletrônico obtidos via Gaussian e Q-chem para $R = 5\text{Å}$.

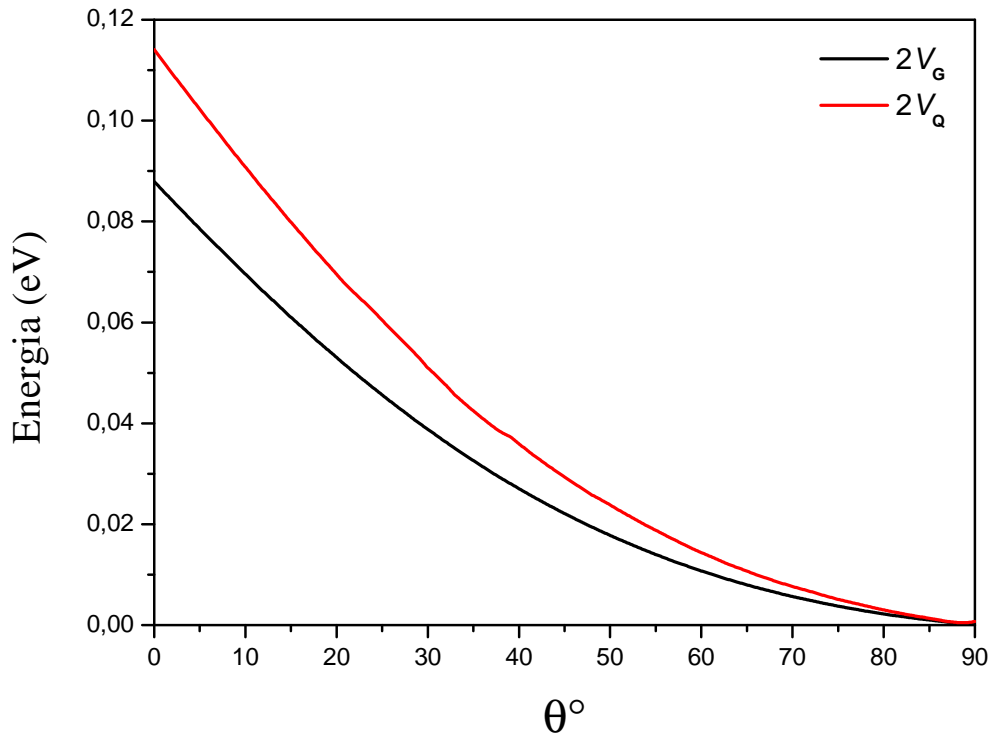


Figura 4.9: Comparação do acoplamento eletrônico derivado da DED e do AD para uma distância de 5 Å usando o método HF.

Realizamos cálculos adicionais variando a base e o funcional no cálculo do acoplamento eletrônico via Q-Chem. Notamos que há pouca influência dessa escolha, o que permite realizar cálculos para a obtenção do V com uma base menor, como, por exemplo, o método HF/3-21G, exibidos na tabela abaixo.

	B3LYP/6-31G(d)	BLYP/6-31G(d)	ω B97/6-31G(d)	HF/3-21G	HF/6-31G(d)
$2V_Q$	0,629	0,628	0,610	0,532	0,628

Tabela 4.3: Valores máximos do acoplamento eletrônico (eV) obtidos via Q-Chem para $R = 4 \text{ \AA}$, usando o método de HF e os funcionais B3LYP, BLYP e ω B97.

Assim, ambos os métodos fornecem valores do acoplamento eletrônico dentro das estimativas de 100 meV, proporcionando rapidez computacional. O Gaussian possibilita avaliar o acoplamento entre outros estados eletrônicos como $\langle \psi^H | H | \psi^L \rangle$ sendo

importante para o cálculo da transferência de energia em fotovoltaicos, por exemplo. Mas, concentramos o nosso estudo na transferência de elétrons usando o teorema de Kohn-Sham, aproximado pela função de onda do HOMO ($\langle \psi^H | H | \psi^H \rangle$). Uma vez que, a maioria dos materiais orgânicos são bons condutores de buraco. O Q-Chem dispõe de menos aproximações em relação ao Gaussian, obtendo o valor do acoplamento com os estados carregados, constituindo o método mais realista, quando avaliamos o transporte de cargas. Permitindo a realização de cálculos em sistemas maiores com uma boa precisão e rapidez computacional.

5 Considerações Finais e Perspectiva

Como vimos anteriormente da Equação de Marcus (3.1), o acoplamento eletrônico é um dos parâmetros mais importantes que determinam as taxas de reação do processo de transferência de cargas em semicondutores orgânicos. Mostramos que o valor do acoplamento eletrônico é sensível a vários aspectos que nós consideramos neste trabalho: método e base.

Utilizamos métodos baseados na divisão da energia em um dímero e o no cálculo do elemento de matriz, na representação dos orbitais HOMO (LUMO) e por estados carregados, respectivamente. Sendo os dois primeiros obtidos via o *software* Gaussian'09 e o último via o *software* Q-Chem v.4.1. Assim, estabelecemos um protocolo para o cálculo rápido do acoplamento eletrônico de modo a modelar o transporte de carga em sistemas desordenados.

Usamos um sistema modelo de um dímero de etileno para a obtenção do acoplamento e constatamos que o método direto já corrige as diferenças de energia de sítio quando os monômeros não são equivalentes. Por outro lado, o Q-Chem v.4.1 descreveu o acoplamento de uma maneira rápida. Mesmo realizando cálculos a nível do HF (que representa as funções de onda em um único determinante de Slater), os valores de V foram pequenos comparado com os obtidos pela DFT (em função da densidade eletrônica). O Gaussian, por outro lado, demonstrou dependência na escolha do funcional utilizado.

O comportamento do acoplamento eletrônico tende monotonicamente a zero, à medida que se rotaciona o monômero em relação ao outro, como esperado, uma vez que está relacionado a sobreposição dos orbitais. O acoplamento eletrônico, de um modo geral, decai exponencialmente com a distância entre as moléculas e seus valores de overlap também tendem a zero. Ambos os métodos descreveram tal comportamento de maneira apropriada.

Assim, o método implementado no Q-Chem v.4.1 pareceu depender menos do funcional e conjunto de base, o que abre a possibilidade de usarmos uma combinação de método e base que produza resultados mais rapidamente, como por exemplo, o método HF combinado com a base 3-21G .

Referências Bibliográficas

- [1] Brédas, J. L., Calbert, J. P., Filho, D. A. S., Cornil, J., *PNAS* **99**, 5804-5809 (2002).
- [2] Schön, J.H., *Synthetic Metals* **122**, 157-160 (2001).
- [3] Difley, S., Voorhis, T. V., *Journal of Chemical Theory and Computation*, **7**, 594-601 (2011).
- [4] Hutchison, G. R., Ratner, M. A., Marks, T. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 16866-16881 (2005).
- [5] Morgan, N. H., Coutinho, K.; **Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular**; Livraria da Física (2007).
- [6] Morgan, N. H., Custodio, R., *Química Nova* **18**, 44-55 (1995).
- [7] Kohn, W., Becke, A. D., Parr, R. G., *J. Phys. Chem.* **100**, 12974-12980 (1996).
- [8] Newman, C. R., Frisbie, C. D., Filho, D. A. S., Brédas, J. L., Ewbank, P. C., Mann, K. R., *Chem. Mater.*, **16**, 4436-4451 (2004).
- [9] Coropceanu, V., Brédas, J. L., *Nature Materials* , **5**, 929-930 (2006).
- [10] Sun, Y., Rogers, J. A., *Advanced Materials*, **19**, 1897-1916 (2007).
- [11] Koh, S. E., Risko, C., Filho, D. A. S., Kwon, O., Facchetti, A., Brédas, J. L., Marks, T. J., Ratner, M. A., *Advanced Functional Materials*, **18**, 332-340 (2008).
- [12] Valeev, E. F., Coropceanu, V., Filho, D. A. S., Salman, S., Brédas, J. L., *Journal of the American Chemical Society* **128**, 9882-9886 (2006).
- [13] Schön, J. H., Kloc, C., Batlogg, B., *Science* **288**, 1022-1023 (2000).
- [14] Yi, Y., Coropceanu, V., Brédas, J. L., *Journal of Materials Chemistry*, **21**, 1479-1486 (2011).

- [15] Schön, J. H., Kloc, Ch., Dodabalapur, A., Batlogg, B., *Science* **289**, 599-601 (2000).
- [16] Filho, D. A. S., Kim, E. G., Brédas, J. L., *Advanced Materials* **17**, 1072-2004 (2005).
- [17] Marcus, R. A., *Reviews of Modern Physics*, **65**, 599-610 (1993).
- [18] Subotnik, J. E., Weis, J. V., Sodt, A. J., Ratner, M. A., *J. Phys. Chem.* **114**, 8665-8675 (2010).
- [19] Zhang, L. Y., Friesner, R. A., Murphy, R. B., *The Journal of Chemical Physics* **107**, 450-459 (1997).
- [20] Hsu, C. P., *Acc. Chem. Res.* **42**, 509-518 (2009).
- [21] Broo, A., Larsson, S., *Chemical Physics*, **148**, 103-115 (1990).
- [22] You, Z. Q., Hsu, C. P., *The Journal of Chemical Physics*, **133**, 074105: 1-10 (2010).
- [23] Farazdel, A., Dupuis, M., Clementi, E., Aviram, A., *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4206-4214 (1990).
- [24] Kwon, O., Coropceanu, V., Gruhn, N. E., Durivage, J. C., Laquindanum, J. G., Katz, H. E., Cornil, J., Brédas, J. L., *The Journal of Chemical Physics* **120**, 8186-8194 (2004).
- [25] Löwdin, P. O., *The Journal of Chemical Physics*, **18**, 365-375 (1950).
- [26] Newton, M. D., *Chem. Rev.*, **91**, 767-792 (1990).
- [27] Lambert, C., Risko, C., Coropceanu, V., Schelter, J., Amthor, S., Gruhn, N. E., Durivage, J. C., Brédas, J. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 8508-8516 (2005).
- [28] Senthilkumar, K., Grozema, F. C., Bickelhaupt, F. M., Siebbeles, L. D. A., *The Journal of Chemical Physics* **119**, 9809-9817 (2003).
- [29] Huang, J., Kertesz, M., *Chemical Physics Letters* **390**, 110-115 (2004).
- [30] Liang, C., Newton, M. D., *The Journal of Physical Chemistry*, **96**, 2855-2866 (1992).
- [31] Adams, T. R., Adamson, R. D., Guzik, A. A., Austin, B., Baer, R., Baker, J., Bell, A. T., Beran, G. J. O., Bernard, Y., Besley, N. A., Bravaya, K., Brooks, B., Brown,

- S. T., Byrd, E. C., Casanova, D., Challacombe, M., Chai, J. D., Chakraborty, A. K., Chang, C. M., Cheng, C. L., Chien, S. H., Chipman, D. M., Cramer, C., Crittenden, D., Dachsel, H., Deng, J., DiStasio Jr, R. A., Doerksen, R. J., Dombroski, J. P., Dreuw, A., Dunietz, B. D., Dutoi, A. D., Edgar, R., Feng, X., Florian, J., Furlani, T. R., Epifanovsky, E., Gan, Z., Ghosh, D., Ghysels, A., Gilbert, A. T. B., Gill, P. M. W., Goddard III, W., Goldey, M., Gordon, M., Gordon, M. H., Gwaltney, S. R., Hawkins, G., Hehre, W. J., Herbert, J. M., Heyden, A., Hohenstein, E. G., Hirata, S., Hsu, C. P. C., Ishikawa, N., Jacobson, L. D., Johnson, B. G., Jung, Y., Kaduk, B., Kaliman, I., Kedziora, G., Keil, F. J., Kelly, C., Khaliullin, R. Z., Khistyayev, K., Klunzinger, P., Kong, J., Korambath, P. P., Kosenkov, D., Krylov, A. I., Kurlancheek, W., Kus, T., Kussmann, J., Lambrecht, D., Landau, A., Lange, A., Laurent, A., Lawler, K., Lee, A. M., Lee, M., Levchenko, S. V., Liang, W., Lin, C. Y. L., Liotard, D., Liu, F., Liu, J., Livshits, E., Lochan, R. C., Lotan, I., Manohar, P., Marenich, A., Mao, S. P., Maslen, P. E., Maurice, D. R., Molnar, L. F., Nair, N., Oana, M., O'Neill, D. P., Neuhauser, D., Ochsenfeld, C., Olson, R., Oumi, M., Parkhill, J., Peters, B., Pieniazek, P. A., Pople, J. A., Proynov, E. I., Rassolov, V. A., Rhee, Y., Ritchie, J. P., Rohrdanz, M. A., Rosta, E., Russ, N., Schaefer III, H. F., Shao, Y., Sherrill, C. D., Schmidt, M., Schultz, N. E., Sharada, S., Shenvi, N., Simmonett, A. C., Slipchenko, L. V., Sodt, A., Steele, R. P., Su, Y. C., Subotnik, J. E., Sundstrom, E., Thanthiriwatte, K., Thom, A. J. W., Truhlar, D. G., Vanovschi, V., Voorhis, T. V., Vydrov, O., Wang, T., Warshel, A., Watson, M., White, C., Williams, C. F., Woodcock III, H. L., Wormit, M., Wu, Q., Xu, X., Yeganeh, S., You, Z. Q., Zhang, W., Zhao, Y., Zimmerman, P., Zuev, D.; **Q-Chem Inc.**, 5001 Baum Blvd, 4.1, (2013).
- [32] Cave, R. J., Newton, M. D., *J. Chem. Phys.* **106**, 9213-9226 (1997).
- [33] Sanz, J. F., Malrieu, J. P., *The Journal of Physical Chemistry*, **97**, 99-106 (1993).
- [34] King, H.F., Stanton, R. E., Kim, H., Wyatt, R. E., Parr, R.G., *J. Chem. Phys.* **47**, 1936-1941 (1967).
- [35] Farazdel, A., Dupuis, M., Clementi, E., Aviram, A., *J. Am. chem. Soc.* **112**, 4206-4214 (1990).

- [36] Ohta, K., Closs, G. L., Morokuma, K., Green, N. J., *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 1320-1322 (1986).
- [37] Kittel, C.; **Introdução à Física do Estado Sólido**; Guanabara Dois, (1978).
- [38] Szabo, A., Ostlund, N.S.; **Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory**; Dover Publications, (1989).
- [39] Tsuneda, T., Song, J. W., Suzuki, S., Hirao, K., *The Journal of Chemical Physics.* **133**, 174101:1-9 (2010).
- [40] Luo, J., Xue, Z. Q., Liu, W. M., Wu, J. L., Yang, Z. Q., *J. Phys. Chem..* **110**, 12005-12009 (2006).
- [41] Sutton, C., Sears, C. S., Coropceanu, V., Brédas, J. L. *The Journal of Physical Chemistry Letters*,**4**, 919-924 (2013).