

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

JÉSSICA SANTOS REGO

**INVESTIGAÇÃO TEÓRICA DO MECANISMO DE ANCORAGEM DE FULERENOS  
EM COPOLÍMERO COM ÁTOMOS PONTE DE SILÍCIO (Si)**

CURITIBA

2017

JÉSSICA SANTOS REGO

**INVESTIGAÇÃO TÉORICA DO MECANISMO DE ANCORAGEM DE FULERENO  
EM COPOLÍMERO COM ÁTOMOS PONTE DE SILÍCIO (Si)**

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Física do Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física sob a orientação do Prof<sup>o</sup>. Dr<sup>o</sup>. Marlus Koehler.

CURITIBA

2017

---

R343i

Rego, Jéssica Santos

Investigação teórica do mecanismo de ancoragem de fulereno em copolímero com átomos ponte de silício (Si) / Jéssica Santos Rego. – Curitiba, 2017.

113 f. : il. color. ; 30 cm.

Dissertação - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física , 2017.

Orientador: Marlus Koehler .

Bibliografia: p. 106-113.

1. Fulerenos. 2. Copolímeros. 3. Silício. 4. Células solares. 5. Células fotovoltaicas. 6. Teoria dos éxcitons. 7. Elétrons – Densidade. I. Universidade Federal do Paraná. II. Koehler, Marlus. III. Título.

CDD: 530.413

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
Setor CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS  
Programa de Pós-Graduação FÍSICA

## TERMO DE APROVAÇÃO

Os membros da Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná foram convocados para realizar a arguição da dissertação de Mestrado de **JÉSSICA SANTOS REGO** intitulada: **Investigação Teórica do Mecanismo de Ancoragem de Fullerenos em Copolímero com Átomos Ponte de Silício (Si)**, após terem inquirido a aluna e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de mestre está sujeita à homologação pelo colegiado, ao atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca e ao pleno atendimento das demandas regimentais do Programa de Pós-Graduação.

Curitiba, 04 de Agosto de 2017.



MARLUS KOEHLER

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



MARCOS GOMES ELEUTÉRIO DA LUZ

Avaliador Interno (UFPR)



LUIS GUILHERME DE CARVALHO REGO

Avaliador Externo (UFSC)



## ATA DE SESSÃO PÚBLICA DE DEFESA DE MESTRADO PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM FÍSICA

No dia quatro de Agosto de dois mil e dezessete às 14:00 horas, na sala 109, do Programa de Pós-graduação em Física - Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná, foram instalados os trabalhos de arguição da mestranda **JÉSSICA SANTOS REGO** para a Defesa Pública de sua dissertação intitulada **Investigação Teórica do Mecanismo de Ancoragem de Fullerenos em Copolímero com Átomos Ponte de Silício (Si)**. A Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-Graduação em FÍSICA da Universidade Federal do Paraná, foi constituída pelos seguintes Membros: MARLUS KOEHLER (UFPR), MARCOS GOMES ELEUTÉRIO DA LUZ (UFPR), LUIS GUILHERME DE CARVALHO REGO (UFSC). Dando início à sessão, a presidência passou a palavra a discente, para que a mesma expusesse seu trabalho aos presentes. Em seguida, a presidência passou a palavra a cada um dos Examinadores, para suas respectivas arguições. A aluna respondeu a cada um dos arguidores. A presidência retomou a palavra para suas considerações finais. A Banca Examinadora, então, reuniu-se e, após a discussão de suas avaliações, decidiu-se pela APROVAÇÃO da aluna. A mestranda foi convidada a ingressar novamente na sala, bem como os demais assistentes, após o que a presidência fez a leitura do Parecer da Banca Examinadora. A aprovação no rito de defesa deverá ser homologada pelo Colegiado do programa, mediante o atendimento de todas as indicações e correções solicitadas pela banca dentro dos prazos regimentais do programa. A outorga do título de mestre está condicionada ao atendimento de todos os requisitos e prazos determinados no regimento do Programa de Pós-Graduação. Nada mais havendo a tratar a presidência deu por encerrada a sessão, da qual eu, MARLUS KOEHLER, lavrei a presente ata, que vai assinada por mim e pelos membros da Comissão Examinadora.

Curitiba, 04 de Agosto de 2017.



MARLUS KOEHLER

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



MARCOS GOMES ELEUTÉRIO DA LUZ

Avaliador Interno (UFPR)



LUIS GUILHERME DE CARVALHO REGO

Avaliador Externo (UFSC)

*“O que fazemos em vida ecoa pela eternidade”*

**SCOTT, R., et al. (2005). *Gladiator*. Universal City, CA, DreamWorks Home Entertainment.**

## **Agradecimentos**

Primeiramente agradeço a minha avó Marilene, a minha mãe Jane e minhas tias Vânia e Desirê pelo amor e carinho, em todos os momentos, e por estarem sempre ao meu lado apoiando minhas escolhas sem medir esforços para me ajudar. Também a todos os meus familiares, em especial aos meus irmãos Mario, Suelen, Lucas e Bruno, ao meu tio Roberto e meus avós maternos, Juraci e Altamiro, pelo enorme incentivo. Aos meus sogros, Sirlene e Joilson, pelo apoio carinho e suporte.

Ao meu pai e meu avô Mário, pela saudade que me motiva a ser uma pessoa melhor.

Ao meu namorado Jean Carlo, por acreditar na minha capacidade mais do que qualquer outra pessoa. Pelo amor, carinho, atenção e muita paciência que me foram dados todos esses anos. Seu profundo apoio e incentivo foram extremamente importantes para eu chegar até aqui.

Ao meu orientador Marlus Koehler, meus sinceros agradecimentos por todos os ensinamentos passados, desde o período de iniciação científica, pela paciência e atenção que teve comigo ao longo desses anos. Aos colegas de grupos, Cléber, Leandro, Jonas, Anne e Karlisson por toda a ajuda e discussões sobre física.

À professora Maria Luiza Rocco e aos Professores Márcio Henrique F. Bettega, Marcos Gomes E. da Luz e Luis Guilherme de C. Rego pelas preciosas sugestões e contribuições para este trabalho. A todos os professores que contribuíram para minha formação, meus sinceros agradecimentos. A todos os funcionários da UFPR, em especial a secretária Gislaine, pela paciência e eficácia em ajudar todos os alunos da pós-graduação.

A todos os meus amigos, em especial: Vini, Goiba, Moni, Deize, Ronei, Nicholas, Balde, Barman, Paula e Fernando por todas as conversas, risadas, por todo apoio e momentos alegres que fizeram toda a diferença neste período.

A CAPES pelo suporte financeiro, a C3SL e ao CENAPAD pelo suporte computacional.

## RESUMO

A busca por novas fontes de energia renováveis incentivou diversas pesquisas científicas no campo dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos (OPV), em especial aquelas baseadas em interfaces polímero/fulereno. Neste trabalho investigamos, usando a teoria do funcional da densidade (DFT), as propriedades eletrônicas de uma estrutura onde um derivado de fulereno (PC71BM) é ligado (ancorado) ao polímero PSiF-DBT através de átomos ponte de silício. A análise das cargas atômicas nos deu um indício de que a ligação entre o PC71BM e o PSiF poderia ser facilitada por atração eletrostática entre os átomos ponte de silício e oxigênio. As nossas simulações indicaram que a distribuição espacial dos orbitais moleculares e as transferências de carga no estado fundamental, entre o fulereno e o polímero, leva a uma polarização oriunda da distribuição de carga nos materiais, o fulereno fica carregado negativamente, e o polímero fica carregado positivamente, levando à formação de um dipolo na interface, que de acordo com modelos na literatura, é responsável por uma melhor dissociação de éxcitons em dispositivos com este tipo de interface. Na comparação da estrutura ancorada com o complexo, formado pelo PC71BM e o PSiF-DBT separados, foi evidenciado que o dipolo na direção do fulereno para o polímero é maior para a estrutura ancorada do que no complexo. Foi feita uma análise da influência dos átomos ponte de silício e oxigênio, que ligam o fulereno ao polímero, por átomos de suas respectivas famílias da tabela periódica ( $\text{Si} \rightarrow \text{C}, \text{Ge}$  e  $\text{O} \rightarrow \text{S}, \text{Se}$ ) e foi mostrado que a componente do dipolo na direção do polímero para o fulereno depende das propriedades destes átomos como, por exemplo, a eletronegatividade e raio covalente, mostrando assim um possível caminho para guiar a síntese de novos materiais entre polímeros e fulerenos com melhores respostas fotovoltaicas.

**Palavras-chave:** Teoria do Funcional da Densidade; dissociação de éxciton; copolímeros doador-aceitador; fulerenos, fotovoltaicos orgânicos; células solares orgânicas.



## ABSTRACT

The search for new renewable energy sources has encouraged various scientific researches in the field of organic photovoltaic devices (OPV) based on polymers/fullerene interfaces. In this work we investigated, using the theory of functional density (DFT), the electronic properties of a structure where a fullerene derivative (PC71BM) is anchored to the Si-bridging atoms of the PSiF-DBT copolymer. The analysis of the atomic charges gave us an indication, that the link between PC71BM and PSiF, could be facilitated by electrostatic attraction between the silicon and oxygen bridge atoms. Our simulations indicated that the spatial distribution of molecular orbitals and the ground state charge transfers between fullerene and polymer leads to a polarization from the charge distribution in this materials, the fullerene becomes negatively charged, and the polymer becomes positively charged, leading to dipole formation in the interface, which according models in the literature, it is responsible for a better dissociation of excitons in devices with this type of interface. An analysis of the influence of the silicon and oxygen-bridging atoms, which bonds the fullerene to the polymer, was made exchanging these atoms for atoms of their respective families from the periodic table, (Si  $\rightarrow$  C, Ge and O  $\rightarrow$  S, Se), and it was shown that the dipole, in the direction of the polymer for fullerene, depends on the properties of these atoms, such as electronegativity and covalent radius, thus showing a possible way to guide the synthesis of new materials between polymers and fullerenes with better photovoltaic responses.

**Keywords:** Density Functional Theory; exciton dissociation; donor-acceptor copolymers; fullerenes; organic photovoltaics; organic solar cells;

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> - Perspectiva da produção global de energia para diferentes fontes de energia. (Imagem adaptada da ref.[1]).	19
<b>Figura 1.2</b> – Porcentagens de consumo de diferentes fontes de energia nos EUA em 2015. (Imagem retirada e adaptada da ref. [2]).	20
<b>Figura 1.3</b> – Média diária da irradiância solar total, medida em incidência vertical acima da atmosfera terrestre por satélites, e normalizada à distância do sol de 1 unidade astronômica. A linha tracejada traça a média de longo prazo da chamada constante solar. (Imagem retirada e adaptada da ref. [4]).	21
<b>Figura 1.4</b> - Fluxo de fótons e b) Espectro de radiação AM0 e AM1. (Imagem retirada e adaptada da ref. [4]).	21
<b>Figura 1.5</b> – Célula Solar orgânica flexível a) fabricada pela empresa Konarka Power Plastic e b) fabricadas através do processo rolo-para-rolo. (Imagens retiradas da ref [10])	22
<b>Figura 1.6</b> – Linha do tempo da eficiência de conversão de potência para células solares até o ano de 2016. (Imagem retirada e adaptada da ref. [14]).	24
<b>Figura 2.1</b> - Alguns exemplos de polímeros conjugados.	28
<b>Figura 2.2</b> - Ilustração para ligação dupla entre átomos de carbono da molécula de etileno (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ), onde temos em a) Orbitais e ligações químicas da molécula e em b) Desdobramento dos níveis de energia da molécula após a ligação. (Imagem retirada e adaptada da ref. [20]).	28
<b>Figura 2.3</b> - Molécula de benzeno a) Esquema dos orbitais formados pela alternância de ligações duplas e simples da molécula, b) Desdobramento dos níveis de energia, destacando os orbitais de fronteira HOMO e LUMO. (Imagem retirada e adaptada da ref. [20]).	29
<b>Figura 2.4</b> - Esquema da estrutura de energia HOMO e LUMO de um polímero condutor o PPV e a ilustração de uma subunidade de um polímero (parte inferior). (Imagem retirada e adaptada da ref. [20]).	30
<b>Figura 2.5</b> – Distribuição de energia potencial $E_i(x)$ e da energia total de um buraco $E_t(i)$ ocupando a cadeia polimérica na interface com o material aceitador e a próxima cadeia. A energia potencial é devida aos dipolos da interface e pelo elétron aprisionado na molécula aceitadora. (imagem retirada e adaptada da ref. [26]).	32

<b>Figura 2.6</b> – Probabilidade de dissociação de pares elétron-buraco em interfaces doador-aceitador, na presença de dipolos elétricos com diferentes magnitudes $\alpha$ e para diferentes valores de massa efetiva do buraco $m_{ef}$ . (Imagem retirada da ref. [29]).	33
<b>Figura 2.7</b> – À esquerda tem-se o esquema para o complexo P3HT:C60 após a transferência do elétron do polímero para o fulereno. À esquerda o gráfico para a altura da barreira de potencial para o buraco localizado na cadeia de polímero após a transferência do elétron para o aceitador. (Imagens retiradas e adaptadas da ref. [30]).	34
<b>Figura 2.8</b> - Esquema de construção de uma célula solar orgânica de monocamada.	36
<b>Figura 2.9</b> – Ilustração da Estrutura sanduíche de um dispositivo heterojunção em bicamada de C60 e polímero. (Imagem retirada da ref [38]).	37
<b>Figura 2.10</b> - Ilustração da Estrutura sanduíche de um dispositivo heterojunção de volume baseado na mistura de polímero com PCBM. (imagem retirada da ref. [38]).	38
<b>Figura 2.11</b> - Esquema do método doador-aceitador para a síntese de copolímeros de baixo gap. (Imagem retirada e adaptada da ref. [44]).	39
<b>Figura 2.12</b> - Esquema de um dispositivo com interface doador/aceitador. 1- Formação do éxciton, 2- Difusão do éxciton até o centro de dissociação, 3- Dissociação do éxciton na interface D/A, 4 - O elétron vai para a camada aceitadora enquanto o buraco fica na camada doadora, 5 - Até serem coletado nos seus respectivos eletrodos. (Imagem retirada e adaptada da ref. [46]).	41
<b>Figura 2.13</b> - Estrutura química de alguns fulerenos e seus respectivos grupos de simetria.	42
<b>Figura 2.14</b> – Fulereno C60 a) Estrutura química, b) Espectro de absorção em hexano (Figura retirada da ref. [51]) e c) Solução em oDBC (orto-diclorobenzeno) (Imagens retiradas da ref. [52]).	42
<b>Figura 2.15</b> - Fulereno C70 a) Estrutura química, b) Espectro de absorção em hexano (Figura retirada da ref. [51]) e c) Solução em oDBC (orto-diclorobenzeno) (Imagens retiradas da ref. [52]).	43
<b>Figura 2.16</b> – Estruturas químicas do a) PCBM e b) PC71BM.	44

<b>Figura 2.17</b> - Representação esquemática de polímeros contendo-C60. (Imagem retirada da ref. [55]).	44
<b>Figura 2.18</b> – Esquema a) de uma interface tradicional doador/aceitador na estrutura de heteronjunção de volume, b) da interface para estrutura “double-cable” e c) do empacotamento ideal para estrutura “double-cable”. d) Diagrama da rota de síntese para um dado double-cable. (Imagens retiradas das refs. [55] e [56]).	45
<b>Figura 3.1</b> – Famílias de métodos semi-empíricos.	51
<b>Figura 3.2</b> – Fluxograma do ciclo auto consistente do Método DFT. Inicialmente é dada uma densidade eletrônica, estimada do sistema, a partir desta densidade eletrônica $\rho_I(r)$ é construído o potencial efetivo $v_{KS}(r)$ e então obtidos os orbitais de Kohn-Shan resolvendo-se a equação de auto-valor KS. Através destes orbitais é então construída uma nova densidade eletrônica $\rho_{I+1}$ , repete-se o critério até o critério de convergência ser alcançado para $\rho_I = \rho_{I+1}$ . Obtendo-se no final a densidade eletrônica $\rho(r)$ que descreverá o sistema físico. (Imagem adaptada da ref. [76]).	55
<b>Figura 3.3</b> – Composição dos orbitais moleculares ocupados e desocupados do conjunto A-B em termos dos orbitais ocupados (OFOs) e desocupados (UFOs) de seus fragmentos A e B, com as possíveis polarizações (PL) e transferências de carga (CT) entre os fragmentos. (Imagem adaptada da ref. [83]).	58
<b>Figura 3.4</b> – Composição dos orbitais moleculares (MO) em termos dos orbitais ocupados dos fragmentos (OFO) e orbitais não-ocupados dos fragmentos (UFOS). (Imagem adaptada da ref. [83]).	59
<b>Figura 4.1</b> – Representação esquemática do processo proposto na referência [15] para o sistema de ancoragem do PC71BM no PSiF – DBT. (Imagem retirada da ref. [15]).	62
<b>Figura 4.2</b> – Estrutura química do a) fulereno PC71BM e do b) copolímero PSiF-DBT, com seus grupos funcionais destacados.	62
<b>Figura 4.3</b> – Imagem das estruturas otimizadas com PM3 do a) fulereno PC71BM, b) monômero do copolímero PSiF-DBT e c) pentâmero do copolímero PSiF-DBT.	63
<b>Figura 4.4</b> – Esquema representativo da estrutura ancorada do PC71BM com o PSiF-DBT.	64
<b>Figura 4.5</b> - Representação do complexo formado pelo fulereno PC71BM e o copolímero PSiF-DBT (com 5 unidades de repetição).	65

<b>Figura 4.6</b> – a) Estrutura do fulereno <i>PC71BM</i> ancorado no centro do pentâmero de <i>PSiF – DBT</i> e os orbitais de fronteira desta estrutura b) HOMO e c) LUMO. (isovalor 0,001). .....	67
<b>Figura 4.7</b> – Momento de dipolo obtido através de cálculo DFT com 3-21g(d,p)/B3LYP, para estrutura ancorada do <i>PC71BM</i> com o <i>PSiF – DBT</i> . .....	68
<b>Figura 4.8</b> - a) Estrutura do complexo formado pelo fulereno <i>PC71BM</i> com o pentâmero de <i>PSiF – DBT</i> e os orbitais de fronteira desta estrutura b) HOMO e c) LUMO. (isovalor 0,001). .....	70
<b>Figura 4.9</b> – Densidades de estados a) da ancoragem do <i>PC71BM</i> no monômero de <i>PSiF</i> e b) do complexo formado pelo <i>PC71BM</i> com o pentâmero de <i>PSiF</i> . .....	72
<b>Figura 4.10</b> – Níveis de energia para as estruturas ancoradas do <i>PC71BM</i> com o monômero e pentâmero de <i>PSiF – DBT</i> e para o complexo formado pelo <i>PC71BM</i> com pentâmero de <i>PSiF</i> , bem como os níveis para as moléculas isoladas. ....	72
<b>Figura 4.11</b> – Esquema representativo das estruturas nas quais foram realizados cálculos de scan de energia para a ligação Si-C8H17 do copolímero <i>PSiF</i> na presença do fulereno <i>PC71BM</i> . .....	73
<b>Figura 4.12</b> – Gráficos dos cálculos de scan da ligação Si-C8H17 do <i>PSiF</i> na presença do <i>PC71BM</i> com a ligação O-CH3 com os valores de comprimento 1.41 (A1), 1.8 (A2), 2.2 (A3) e 2.6Å (A4). Conjunto base/funcional utilizado foi 3-21g(d,p)/CAM-B3LYP .....	75
<b>Figura 4.13</b> - Referência para os átomos do fulereno <i>PC71BM</i> . .....	76
<b>Figura 4.14</b> – Representação de cores das cargas atômicas, no formalismo de Mulliken para as moléculas de a) <i>PC71BM</i> e b) monômero de <i>PSiF</i> , onde os átomos mais negativos possuem coloração vermelha e os mais positivos coloração verde. 78	
<b>Figura 5.1</b> – Imagem ilustrativa das estruturas químicas do a) <i>PC71BM</i> e dos fulerenos modificados b) com Enxofre (S) e c) Selênio (Se) e dos polímeros d) <i>PSiF – DBT</i> e e) <i>PFO – DBT</i> e do f) modificado com Germânio (Ge). .....	81
<b>Figura 5.2</b> – Representação da estrutura química do <i>double-cable PCBM – Ph – P3HT</i> da referência [94]. .....	82
<b>Figura 5.3</b> – Representação esquemática das ancoragens Polímero/Fulereno onde a) <i>PSiF/PC71BM</i> b) <i>PSiF/PC71BM-mod(S)</i> c) <i>PSiF/PC71BM-mod(Se)</i> d) <i>PFO/PC71BM</i> e) <i>PFO/PC71BM-mod(S)</i> f) <i>PFO/PC71BM-mod(Se)</i> g) <i>PSiF-</i>	

<i>mod(Ge)/PC71BM</i> h) <i>PSiF-mod(Ge)/PC71BM-mod(S)</i> e i) <i>PSiF-mod(Ge)/PC71BM-mod(Se)</i> .....	83
<b>Figura 5.4</b> - Diagrama de energia para o copolímero <i>PSiF</i> com o fulereno <i>PC71BM</i> . .....	87
<b>Figura 5.5</b> - Diagrama de energia para o copolímero <i>PSiF</i> com o fulereno <i>PC71BM – mod(S)</i> . .....	88
<b>Figura 5.6</b> - Diagramas de energia para o copolímero <i>PSiF</i> com o fulereno <i>PC71BM – mod(Se)</i> . .....	88
<b>Figura 5.7</b> - Estruturas e orbitais HOMO e LUMO para o polímero <i>PSiF</i> ancorado com diferentes fulerenos ( <i>PC71BM, PC71BM – modSe PC71BM – mod(Se)</i> ). (isovalor 0,001). .....	89
<b>Figura 5.8</b> – Dipolo Total ( <b>p</b> ) e sua componente na direção ( <b>u</b> ) do fulereno ( <i>PC71BM</i> ) para o copolímero <i>PSiF – DBT</i> com 5 unidades. ....	89
<b>Figura 5.9</b> – Estruturas químicas da a) ancoragem do <i>PC71BM</i> no <i>PSiF – DBT</i> e b) do <i>double-cable PCBM – Ph – P3HT</i> na estequiometria de 1 fulereno para quatro meros de polímero. Ambas as estruturas possuem oxigênio como átomo ponte da parte do fulereno. ....	93
<b>Figura 5.10</b> – Estruturas químicas do a) <i>PCBM – Ph – P3HT</i> (superior) e <i>PSiF/PC71BM</i> (inferior) seguidos por seus orbitais de fronteira b) <i>HOMO</i> e c) <i>LUMO</i> . (isovalor 0,001).....	94
<b>Figura 5.11</b> - Valores de energia do <i>HOMO, LUMO</i> e gap para ao <i>double-cable PCBM – Ph – P3HT</i> e o sistema ancorado <i>PSiF/PC71BM</i> . Valores obtidos pelo método DFT com B3LYP/3-21g(d,p). ....	95
<b>Figura 8.1</b> – Fluxograma do processo auto consistente para determinação da energia e propriedade do sistema pelo método Hartree-Fock.....	105

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 4.1</b> –Valores de energia dos orbitais HOMO e LUMO e do GAP de energia obtidos nos cálculos <i>single point</i> das estruturas isoladas do fulereno <i>PC71BM</i> e do <i>PSiF – DBT</i> com 1 e 5 unidades, assim como as respectivas estruturas ancoradas destes materiais. Os valores mostrados nesta tabela foram obtidos das simulações usando o conjunto 3-21g(d,p)/B3LYP. ....	66
<b>Tabela 4.2</b> – Valores para os momentos de dipolo elétrico e de sua componente na direção <b>u</b> , para as moléculas doadora e aceitadora, <i>PC71BM</i> e <i>PSiF</i> , respectivamente, e para as estruturas ancoradas do <i>PC71BM</i> com o monômero e pentâmero de <i>PSiF – DBT</i> . Resultados obtidos pelo método DFT com base 3-21g(d.p) e funcional B3LYP.....	69
<b>Tabela 4.3</b> - Valores para o momento de dipolo elétrico e de suas componentes para o complexo formado pelo fulereno <i>PC71BM</i> e o pentâmero de <i>PSiF – DBT</i> . Resultados obtidos pelo método DFT com base 3-21g(d.p) e funcional B3LYP.....	71
<b>Tabela 4.4</b> – Valores de energia do ponto de mínimo e da altura da curva de energia obtida dos cálculos de scan do estiramento da ligação Si-C8H17 do <i>PSiF</i> . Cálculos realizados com 3-21g(d,p)/B3LYP.....	73
<b>Tabela 4.5</b> – Diferenças dos valores de energia total entre o sistema A1 e os sistemas A2, A3 e A4 para os cálculos de <i>scan</i> de energia e cálculos <i>single-point</i> .	76
<b>Tabela 4.6</b> – Valores das cargas atômicas em fração de ( <i>e</i> ) para o átomo de Silício do <i>PSiF</i> e dos átomos mais negativos do <i>PC71BM</i> , nos três formalismo Mulliken, MK e NBO. Resultados obtidos dos cálculos com 3-21g(d,p)/B3LYP. ....	77
<b>Tabela 4.7</b> – Valores de energia das ligações entre os átomos do grupo funcional do fulereno <i>PC71BM</i> , utilizando a referência da Figura 4.12.....	78
<b>Tabela 5.1</b> – Nossos valores obtidos por cálculos de otimização de geometria, através do método-semi empírico PM3, para os comprimentos de ligação dos átomos ponte nas ligações químicas, ilustrados na Figura 5.3, em comparação com os valores tabelados [95, 96].....	85
<b>Tabela 5.2</b> - Valores dos raios covalentes para os átomos ponte das ligações das ancoragens [92, 98].....	86

<b>Tabela 5.3</b> – Valores de energia do <i>HOMO</i> , <i>LUMO</i> e gap para as ancoragens polímero/fulereno da Figura 5.3. Valores obtidos pelo método DFT com B3LYP/6-31g+(d,p).....	86
<b>Tabela 5.4</b> - Valores de energia do <i>HOMO</i> , <i>LUMO</i> e gap para os fulerenos e polímeros isolados que compõe as estruturas ancoradas da figura 5.3. Valores obtidos pelo método DFT com B3LYP/6-31g+(d,p).....	87
<b>Tabela 5.5</b> – Valores do dipolo total e da componente na direção do fulereno para o copolímero ( <b>u</b> ) para as diferentes ancoragens copolímero/fulereno. Valores obtidos pelo método DFT com funcional/base: B3LYP/6-31g+(d,p). ....	90
<b>Tabela 5.6</b> – Valores das eletronegatividades de Pauling para os átomos ponte da ligação das ancoragens [99].....	91
<b>Tabela 5.7</b> - Valores de energia do <i>HOMO</i> , <i>LUMO</i> e gap para ao <i>double-cable PCBM – Ph – P3HT</i> e o sistema ancorado <i>PSiF/PC71BM</i> . Valores obtidos pelo método DFT com B3LYP/3-21g(d,p). ....	93
<b>Tabela 5.8</b> – Valores do dipolo total e da componente u (direção do polímero para o fulereno) para o <i>double-cable PCBM – Ph – P3HT</i> e da ancoragem <i>PSiF/PC71BM</i> . Valores obtidos dos cálculos DFT com B3LYP/3-21g(d,p).....	96



## LISTA DE SIGLAS

AM0	Do inglês – “ <i>Air Mass 0</i> ” – Massa de Ar 0
AM1	Do inglês – “ <i>Air Mass 1</i> ” – Massa de Ar 1
Btu	Do inglês – “ <i>British Thermal Unit</i> ” – Unidade Térmica Britânica
CDA	Do inglês – “ <i>Charge Decomposition Analysis</i> ” – Análise de Decomposição de Carga
CT	Do inglês – “ <i>Charge Transfer</i> ” – Transferência de carga
DFT	Do inglês – “ <i>Density Functional Theory</i> ” - Teoria do Funcional da Densidade
DOS	Do inglês – “ <i>Density Of States</i> ” - Densidade de Estados
EUA	Estados Unidos da América
FTO	Do inglês – “ <i>Fluorine doped Tin Oxide</i> ” – Óxido de Estanho dopado com Flúor
GGA	Do inglês – “ <i>Generalized Gradient Approximation</i> ” – Aproximação do Gradiente Generalizado
HF	Hartree Fock
HOMO	Do inglês – “ <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> ” – Orbital Molecular Mais Alto Ocupado
ITO	Do inglês – “ <i>Indium Tin Oxide</i> ” – Óxido de Índio Estanho
KS	Kohn-Sham
LEDs	Do inglês – “ <i>Light Emitting Diodes</i> ” – Diodos Emissores de Luz
LDA	Do inglês – “ <i>Local Density Approximation</i> ” - Aproximação da Densidade Local

LUMO	Do inglês – “ <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> ” – Orbital Molecular Mais baixo Desocupado
MEH-PPV	poli[2-metóxi,5- etil(2-hexilóxi)parafenilenovinileno]
NEXAFS	Do inglês – “ <i>Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy</i> ” – Espectroscopia de Absorção de Raios-X
OPVs	Do inglês – “ <i>Organic Photovoltaic Devices</i> ” – Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos
OLEDs	Do inglês – “ <i>Organic Light Emitting Diodes</i> ” – Diodos Emissores de Luz Orgânicos
OFETs	Do inglês – “ <i>Organic Field Effect Transistor</i> ” – Transistores de Efeito de Campo Orgânicos
PSIF-DBT	poli [2,7- (9,9-bis (2- etilhexil) - dibenzosilole) alt-4,7-bis (tiofen-2-il) benzo-2,1,3-tiadiazole]
PFO-DBT	Poli(9,9-dioctilfluoreno-4,7-di-2-tienil-2,1,3-benzotiadiadiazol)
PCBM	[6,6]-fenil-C <sub>61</sub> -ácido butírico metil éster
PC71BM	[6,6]-fenil-C <sub>71</sub> -ácido butírico metil éster
P3HT	Poli (3-hexiltiofeno-2,5-diil)
XPS	Do inglês – “ <i>X-ray Photoelectron Spectroscopy</i> ” – Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>CONCEITOS FUNDAMENTAIS</b> .....	<b>27</b>
2.1	POLÍMEROS CONJUGADOS .....	27
2.2	MODELO PARA DISSOCIAÇÃO DE ÉXCITONS EM INTERFACES DOADOR/ACEITADOR.....	31
2.3	DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS .....	35
2.4	FULERENOS.....	41
2.5	DOUBLE-CABLES .....	45
<b>3</b>	<b>MÉTODOS COMPUTACIONAIS</b> .....	<b>47</b>
3.1	MÉTODO VARIACIONAL.....	48
3.2	MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS .....	50
3.3	TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT) .....	52
3.4	ANÁLISE DE DECOMPOSIÇÃO DE CARGA (CDA) .....	57
<b>4</b>	<b>SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ANCORAGEM DE FULERENO EM COPOLÍMERO ATRAVÉS DE ÁTOMOS PONTE DE SILÍCIO</b> .....	<b>61</b>
4.1	MOTIVAÇÃO.....	61
4.2	METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	63
4.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	66
4.4	CONCLUSÕES .....	79
<b>5</b>	<b>ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DOS ÁTOMOS PONTE NA ANCORAGEM FULERENO-POLÍMERO</b> .....	<b>81</b>
5.1	MOTIVAÇÃO.....	81
5.2	METODOLOGIA COMPUTACIONAL.....	82

5.3	RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	85
5.4	CONCLUSÕES .....	96
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES FINAIS .....</b>	<b>98</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>	<b>100</b>
<b>8</b>	<b>APÊNDICE A .....</b>	<b>101</b>
8.1	MÉTODO HARTREE-FOCK.....	101
<b>9</b>	<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>106</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas têm havido uma grande preocupação global em controlar os efeitos nocivos causados pela grande emissão de gases poluentes, como o dióxido de carbono ( $CO_2$ ), na atmosfera do nosso planeta. Uma alternativa para controlar este problema tem sido investir na busca por novas fontes de energias renováveis com baixo índice de geração de poluição.

Na Figura 1.1 pode-se observar que o grande crescimento industrial do último século foi alavancado por matrizes energéticas à base de carvão e petróleo (relacionados à emissão de  $CO_2$ ), mas a partir dos anos 2000, fontes de energia renováveis como hidráulica, solar e eólica tem tomado espaço no mercado e a perspectiva para as próximas décadas é de um significativo aumento do consumo dessas energias no cenário global.

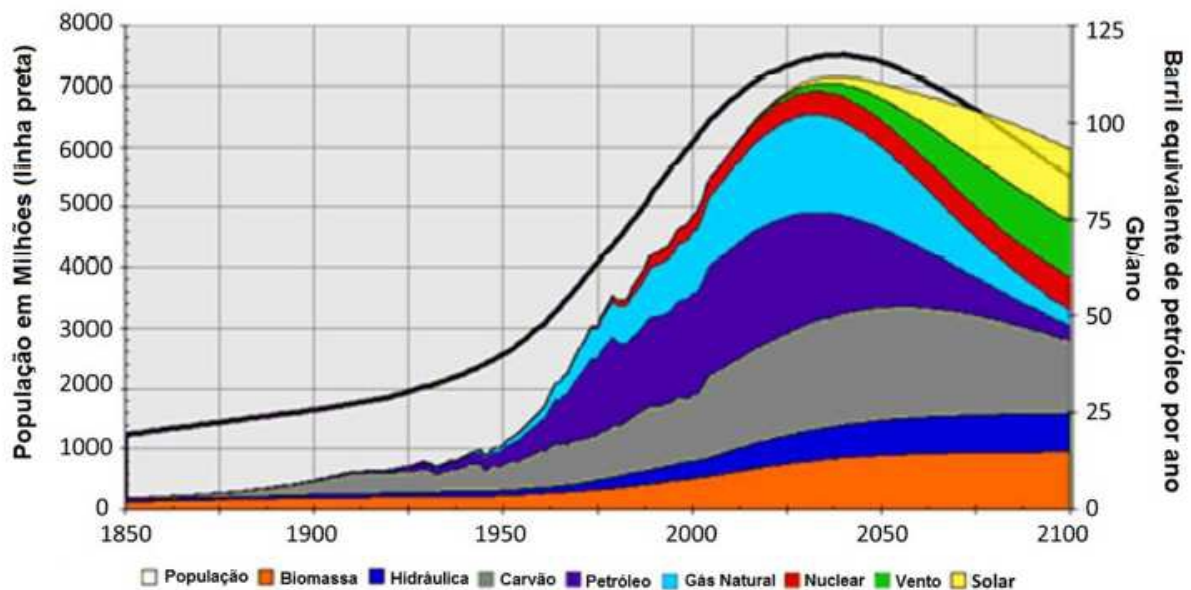


Figura 1.1 - Perspectiva da produção global de energia para diferentes fontes de energia. (Imagem adaptada da ref.[1]).

Em 2015, cerca de 10% do consumo total de energia da principal potência econômica mundial (os EUA) era proveniente de fontes renováveis de energia, isso corresponde a cerca de 9,7 quatrilhões de Btu (do inglês - *British thermal unit*), como podemos ver no diagrama da Figura 1.2. Mais da metade da energia dos Estados

Unidos era usada para produzir eletricidade e cerca de 13% da geração de eletricidade era proveniente de fontes de energia renováveis em 2015 [2].

### Consumo de energia dos EUA por fonte de energia, 2015

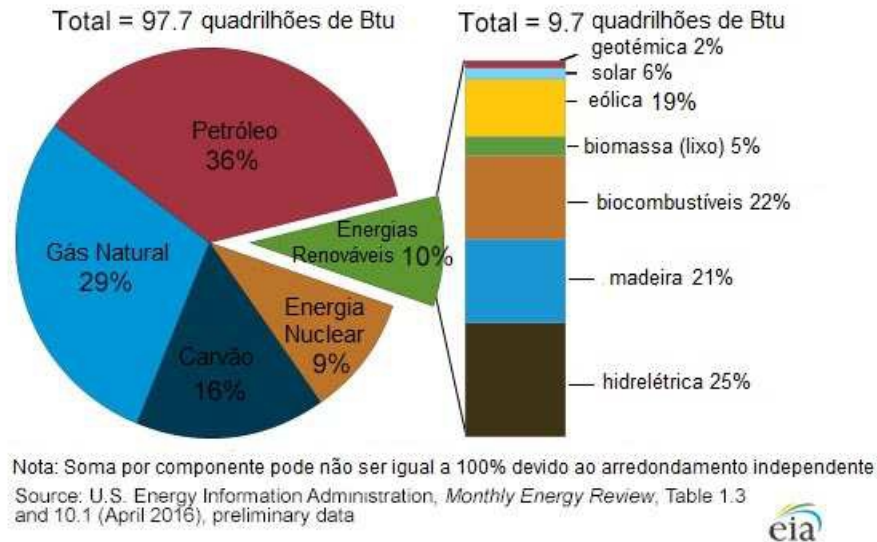


Figura 1.2 – Porcentagens de consumo de diferentes fontes de energia nos EUA em 2015. (Imagem retirada e adaptada da ref. [2]).

No Brasil, segundo o Ministério de Minas e Energias (MME) em 2015, as energias renováveis corresponderiam a aproximadamente 40% de toda a matriz energética brasileira, tendo como destaque as fontes de energia hidrelétrica, eólica, solar e de biomassa [3].

Em relação à energia solar estima-se que a luz solar incidente na Terra em duas horas é superior a todo o consumo de energia da humanidade em um ano. Podemos observar na Figura 1.3 a variação com o tempo (em anos) da radiação solar que chega às camadas mais externas da Terra, chamada de irradiância solar total (ITS). É possível constatar que o valor de irradiância que chega à superfície do nosso planeta é em média consideravelmente alta ao longo dos anos. Isso faz com que atualmente o Sol seja uma das fontes de energia naturais mais potentes e inesgotáveis para conversão em energia elétrica.

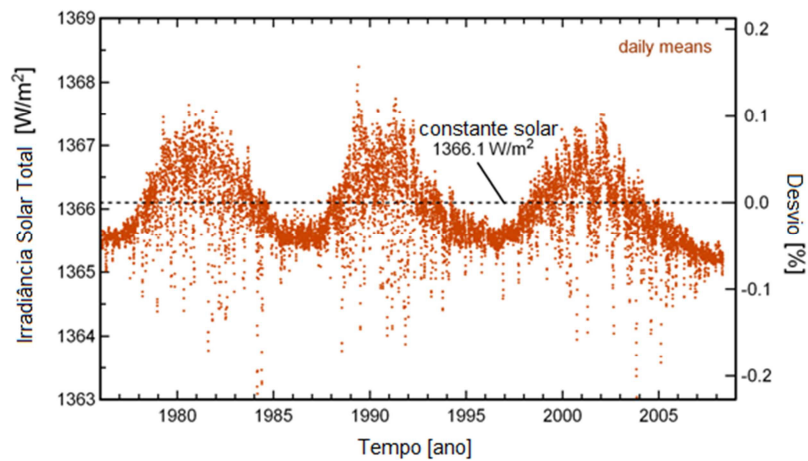


Figura 1.3 – Média diária da irradiância solar total, medida em incidência vertical acima da atmosfera terrestre por satélites, e normalizada à distância do sol de 1 unidade astronômica. A linha tracejada traça a média de longo prazo da chamada constante solar. (Imagem retirada e adaptada da ref. [4]).

Já na Figura 1.4 são mostrados os espectros padrões AM0 e AM1 da irradiação solar na Terra [4]. Podemos observar pelos gráficos que a maioria dos fótons que chegam à superfície terrestre possuem energia em torno de 1,0 eV. Este valor de energia está próximo ao valor do *gap* de energia de semicondutores inorgânicos, como o silício, o que através do processo fotovoltaico possibilita transformar a luz do sol em energia elétrica.

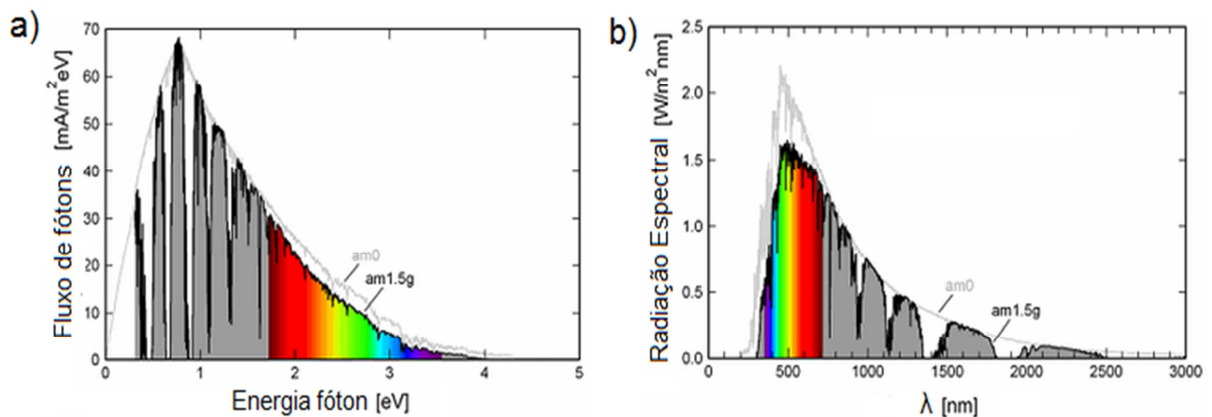


Figura 1.4 - Fluxo de fótons e b) Espectro de radiação AM0 e AM1. (Imagem retirada e adaptada da ref. [4]).

O efeito fotovoltaico foi descoberto em 1839 por A.E. Becquerel. A primeira célula solar foi construída pelos pesquisadores da “*Bell Telephone Laboratories*”. Este dispositivo, à base de silício, tinha eficiência de conversão de potência de 4,5% [5]. Ainda hoje grande parte dos dispositivos fotovoltaicos comercialmente disponíveis são feitos à base de silício. Entretanto, tais dispositivos ainda possuem

problemas como o custo de fabricação e tamanho, peso e rigidez dos painéis solares que fazem com que sejam difíceis para a instalação em grandes áreas.

Em 1976, com a descoberta por pesquisadores americanos e japoneses, de uma nova classe de materiais, os chamados polímeros condutores, deu-se origem às pesquisas com semicondutores orgânicos o que impulsionou o estudo e crescimento da terceira geração de células solares, os chamados “*organic photovoltaic devices*” – OPVs [6].

Os OPVs têm chamado atenção devido às propriedades dos materiais orgânicos, como a possibilidade de construção de dispositivos translúcidos, flexíveis, ver Figura 1.5a. Além disso, apresentam facilidade de processamento por solução, o que permite a utilização de técnicas de fabricação simples e baratas como a chamada técnica de rolo-para-rolo, mostrada na Figura 1.5b. Essas técnicas permitem também a produção em grande escala e a possibilidade de revestimento em grandes áreas [7,8,9].

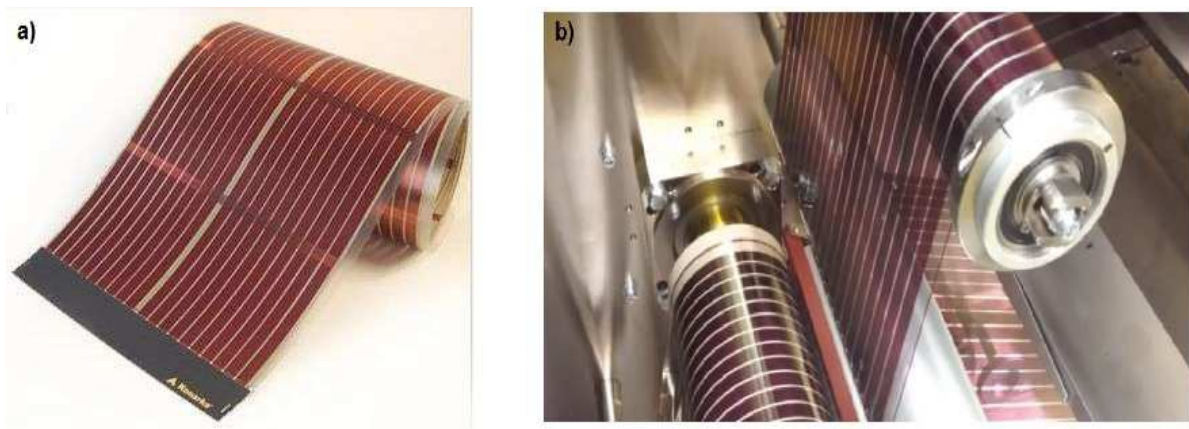


Figura 1.5– Célula Solar orgânica flexível a) fabricada pela empresa Konarka Power Plastic e b) fabricadas através do processo rolo-para-rolo. (Imagens retiradas da ref [10])

Apesar de possuírem diversas vantagens, existe um grande fator limitante para o uso desta tecnologia, que é a baixa eficiência de conversão de energia, principalmente quando comparadas às tradicionais à base de silício. Portanto, esta área tem atraído grande interesse nas últimas décadas de pesquisadores para resolução dos problemas que limitam a eficiência destes dispositivos. Na Figura 1.6 é apresentado um painel comparando a evolução.

Alguns dos temas de pesquisas que permanecem como desafios para a melhora da eficiência e para o uso em escala comercial de OPVs englobam, por exemplo, a



susceptibilidade de contaminação de oxigênio de alguns materiais orgânicos utilizados em células solares orgânicas, acarretando a degradação destes dispositivos. Em alguns casos, outro problema frequentemente encontrado, principalmente em dispositivos do tipo heterojunção de volume detalhado na secção 2.3, é a segregação de fase dos componentes da camada ativa, que pode ocorrer durante a produção ou durante a vida útil do dispositivo, comprometendo o seu funcionamento [11,12,13].

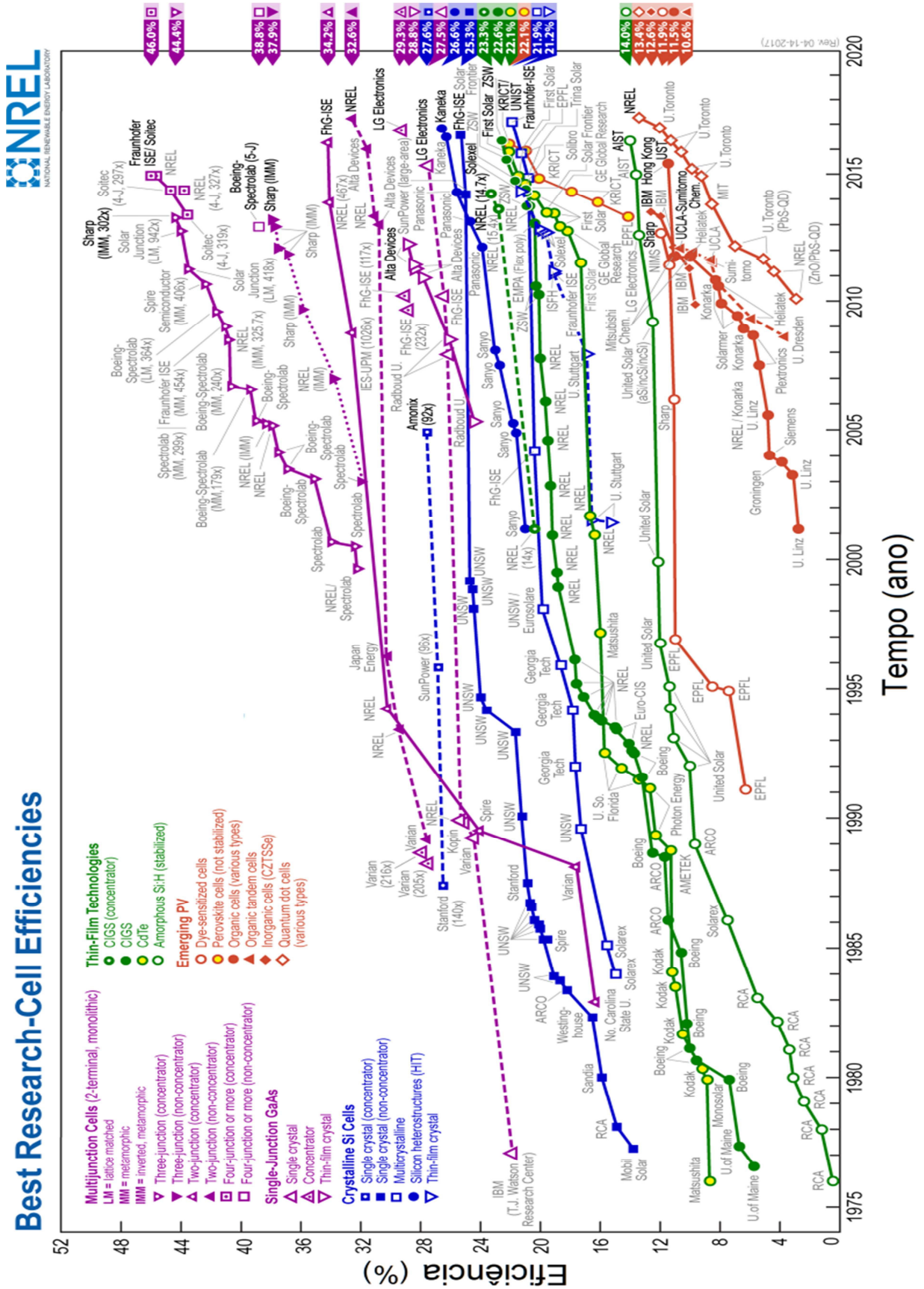


Figura 1.6 – Linha do tempo da eficiência de conversão de potência para células solares até o ano de 2016. (Imagem retirada e adaptada da ref. [14]).

Em recente trabalho desenvolvido no Laboratório DINE (Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados) da Universidade Federal do Paraná (UFPR), com colaboração da Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), foram observados indícios da formação de uma estrutura onde o derivado de fulereno *PCBM* estaria ligado à cadeia polimérica de *PSiF – DBT*, materiais que compõe a camada ativa de dispositivos de heterojunção de volume. Este processo foi nomeado de ancoragem pelos autores. A ligação química que ancora o fulereno ao polímero se dá entre o átomo de Silício (Si), do polímero, com o átomo de Oxigênio (O), do fulereno. Por medidas experimentais de espectroscopia de *XPS* (do inglês – *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) e *NEXAFS* (do inglês - *Near Edge X-ray Absorption Fine Structure*) observou-se o sinal característico desta ligação e evidenciou-se também um aumento do sinal para os dispositivos tratados termicamente. Tais resultados indicam que a ancoragem ocorre simplesmente pelo tratamento térmico realizado no dispositivo, sendo capaz de diminuir as possíveis segregações de fase dentro do dispositivo (uma vez que o derivado de fulereno (*PCBM*) estaria ancorado por uma ligação química na cadeia do polímero (*PSiF – DBT*)). Este dispositivo apresentou uma eficiência de 2,5%. Um valor considerável se comparado a dispositivos de outra classe de OPVs, que utiliza fulerenos ligados a cadeias de polímeros, os chamados *doubles-cables*, cujas eficiências reportadas são muito baixas, geralmente inferiores a 1% [15,16].

Dada a potencial importância dos resultados mencionados acima, o objetivo deste trabalho é estudar o sistema formado pelo fulereno *PC71BM* associado ao copolímero *PSiF – DBT*, buscando subsídios teóricos que comprovem que esta ancoragem de fato ocorre. Assim iremos explorar as propriedades deste sistema (*PC71BM/PSiF – DBT*) buscando entender suas origens através de variações em um sistema modelo como, por exemplo, a alteração dos átomos ponte na ligação fulereno-polímero. Nosso estudo é baseado na Teoria do Funcional da Densidade (*DFT – Density Functional Theory*) para explorar as propriedades do sistema através de sua estrutura eletrônica.

A presente dissertação é organizada na seguinte forma: no capítulo 2 serão apresentados alguns conceitos fundamentais dos materiais utilizados nos dispositivos orgânicos, assim como a estrutura e os processos básicos dos OPVs,

necessários para o entendimento e construção do raciocínio científico do problema, bem como sua motivação. No capítulo 3 discutimos a fundamentação teórica dos métodos utilizados nas simulações computacionais. Nos capítulos 4 e 5 são apresentados a metodologia e resultados obtidos neste trabalho. Em especial mostramos que a ligação *O – Si* da ancoragem do fulereno *PC71BM* no copolímero *PSiF – DBT* pode ser facilitada através de atração eletrostática e que neste sistema há a formação de um dipolo elétrico na interface que liga os dois materiais, apontando do fulereno para o polímero (convenção negativo para positivo) e que a magnitude da componente de dipolo nesta direção é maior no sistema ancorado do que no sistema onde os materiais não estão ligados quimicamente. Segundo o modelo de dissociação de éxciton assistida por dipolo proposto por Arkhipov et al, o dispositivo com maior dipolo na interface, na direção do material aceitador para doador, seria mais eficiente na dissociação dos éxcitons na camada ativa, o que influencia na eficiência dos OPVs. Encontramos também uma relação entre as propriedades dos átomos ponte da ligação na ancoragem como, por exemplo, os seus valores de eletronegatividade e raio covalente, com a formação do dipolo elétrico na interface, mostrando um possível caminho para a síntese de novos materiais com melhores respostas fotovoltaicas. Nos últimos capítulos temos as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

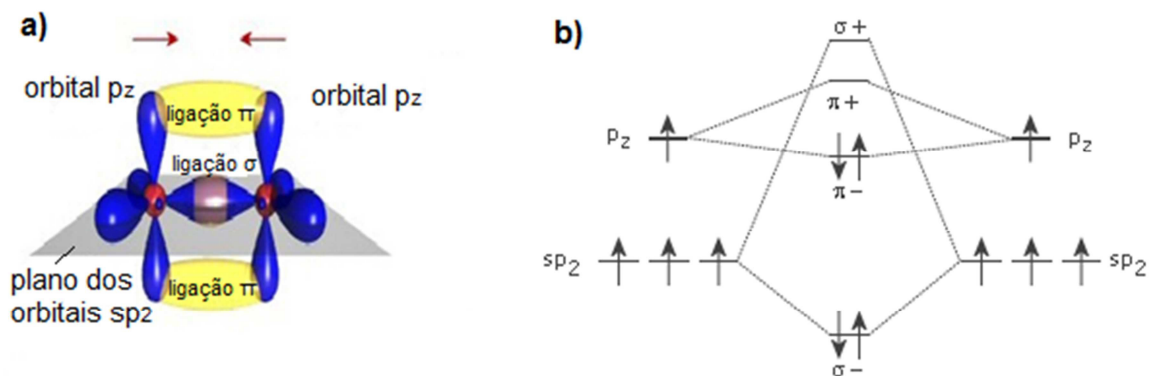
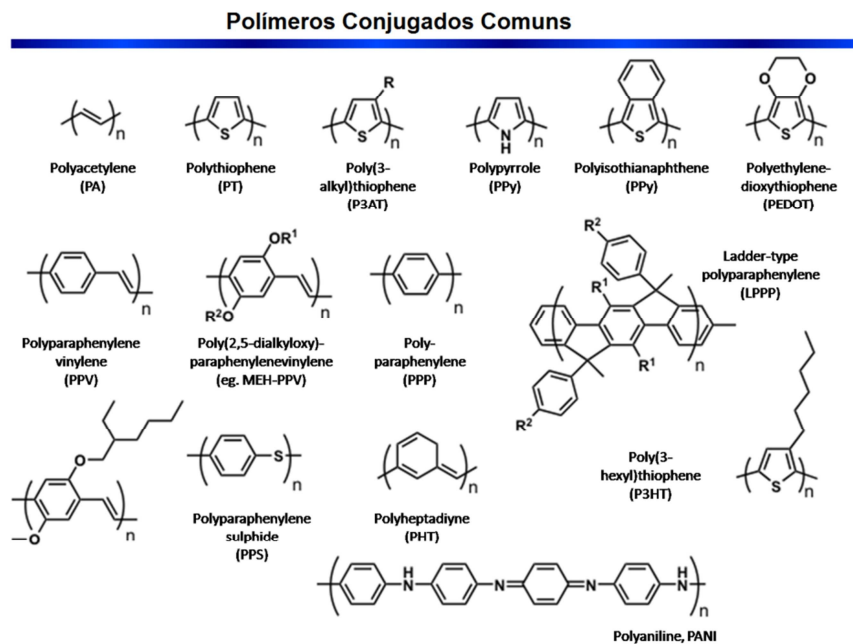
## 2 CONCEITOS FUNDAMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados conceitos fundamentais como certas propriedades dos polímeros conjugados e fulerenos, materiais utilizados na constituição da camada ativa dos dispositivos fotovoltaicos orgânicos, as principais arquiteturas e principais processos físicos que envolvem o funcionamento desses dispositivos.

### 2.1 POLÍMEROS CONJUGADOS

Materiais poliméricos são conhecidos pelas suas interessantes propriedades físico-químicas como, por exemplo, suas propriedades mecânicas, das quais se destacam flexibilidade e facilidade de processamento [17,18,19]. Em 1976, no laboratório de Hideki Shirakawa no Instituto de Tecnologia de Tóquio, numa tentativa de sintetizar o polímero poliacetileno, foram descobertas acidentalmente as propriedades condutoras elétricas dos polímeros conjugados [6]. Essa descoberta impulsionou os estudos científicos dos polímeros condutores em várias áreas. Um dos grandes destaques foi sua possível aplicação em eletrônica e optoeletrônica como, por exemplo, na confecção de LEDs orgânicos chamados de OLEDs, transistores orgânicos de efeito de campo (OFETs) e também células fotovoltaicas.

Polímeros conjugados são macromoléculas constituídas por unidades repetitivas menores (*meros*) que apresentam alternância de ligações químicas simples ( $\sigma$ ) e duplas ( $\sigma$  e  $\pi$ ) ao longo de sua cadeia. Alguns exemplos são mostrados na Figura 2.1.



Com essa alternância de ligações simples e duplas a estrutura eletrônica desses polímeros devido à hibridização  $sp^2$  do átomo de carbono apresentam estados localizados correspondentes aos orbitais  $\sigma$  e estados deslocalizados devido aos orbitais  $\pi$ , como podemos observar na Figura 2.2a. A ligação  $\sigma$  é formada pelos orbitais híbridos  $sp^2$  e apresenta forte sobreposição de orbitais, produzindo assim um deslocamento significativo na energia entre os orbitais sigma ligante ( $\sigma$ ) e o orbital sigma anti-ligante ( $\sigma^*$ ). Já os orbitais  $p_z$  encontram-se em um plano perpendicular ao plano formado pela ligação  $\sigma$ , com isso apresentam uma sobreposição pequena o que acarreta em um pequeno deslocamento na energia

entre ( $\pi$ ) e ( $\pi^*$ ), que são os orbitais de fronteira, chamados de HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) respectivamente [20].

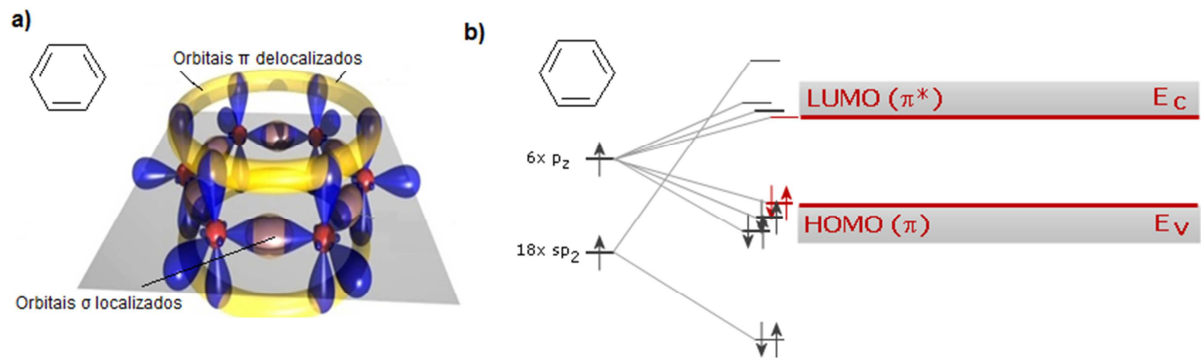


Figura 2.3 - Molécula de benzeno a) Esquema dos orbitais formados pela alternância de ligações duplas e simples da molécula, b) Desdobramento dos níveis de energia, destacando os orbitais de fronteira HOMO e LUMO. (Imagem retirada e adaptada da ref. [20]).

A ligação  $\pi$  é responsável pelas propriedades condutoras, pois, quando um polímero conjugado apresenta uma cadeia bastante longa, os orbitais  $\pi$  (ligante)  $\pi^*$  (anti-ligante) dão origem a estruturas semelhantes às bandas de energia em semicondutores inorgânicos, sendo que a primeira delas possui todos os estados eletrônicos ocupados e a segunda todos os estados eletrônicos desocupados. Em física do estado sólido, estas bandas são chamadas, respectivamente, de banda de valência e de banda de condução. Para semicondutores orgânicos a terminologia utilizada é a mesma que para as moléculas, citada anteriormente para a molécula de benzeno, HOMO e LUMO que correspondem aos limites das bandas de valência e de condução como mostra a Figura 2.4. A diferença de energia entre o nível LUMO e o HOMO é chamada de banda proibida de energia ("gap") do semicondutor ( $E_g$ ). Para polímeros condutores essa faixa de energia "proibida" está em torno de 2,0 eV, o que os faz se comportarem como semicondutores. Juntando-se isto ao fato destes materiais apresentarem absorção de radiação na faixa do espectro visível, essas propriedades os tornaram atrativos para a construção de dispositivos optoeletrônicos [21].

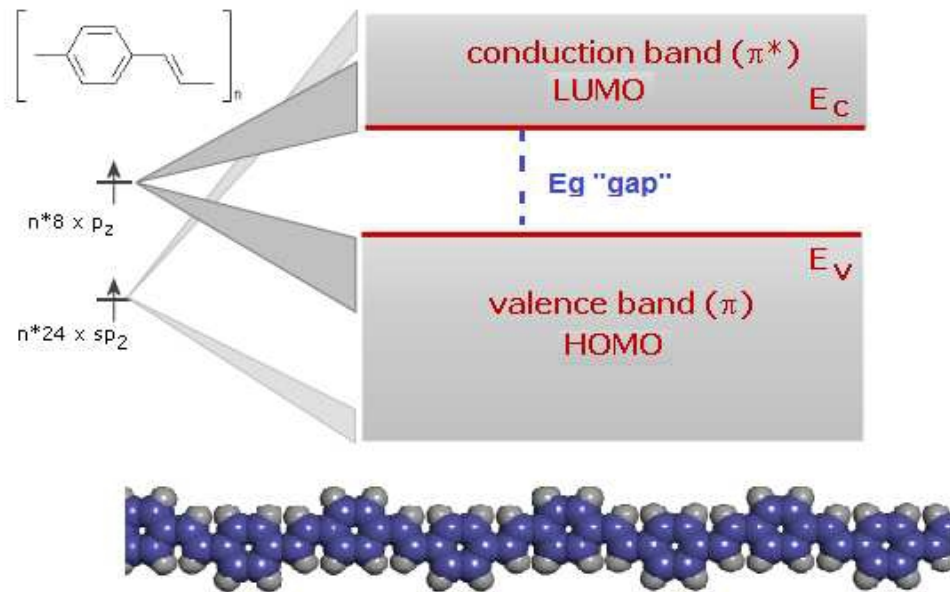


Figura 2.4 - Esquema da estrutura de energia HOMO e LUMO de um polímero condutor o PPV e a ilustração de uma subunidade de um polímero (parte inferior). (Imagem retirada e adaptada da ref. [20]).

Apesar de apresentar um comportamento parecido com o de estrutura de bandas nos semicondutores inorgânicos, o comportamento dos polímeros conjugados difere bastante em alguns pontos como, por exemplo, no transporte de portadores de carga. Caso tivéssemos cadeias infinitas sem defeitos ou torções e isoladas, teríamos bandas de energia semelhantes aos semicondutores inorgânicos. Nos polímeros, entretanto, há defeitos e torções na cadeia que localizam os estados eletrônicos gerando uma densidade de estados localizados. O transporte de carga em polímeros conjugados se dá através de “saltos” (*hopping*) entre níveis localizados dos elétrons  $\pi$ , o que contribui para uma mobilidade de carga mais baixa em comparação com os semicondutores inorgânicos [22]. Outro ponto importante é a absorção de fótons, que em materiais orgânicos leva à formação de pares elétron-buraco, chamados de éxcitons, que são fortemente ligados por atração Coulombiana [23]. É necessário dissociar os éxcitons em cargas livres para que ocorra o transporte dos portadores de carga. Essa dissociação acontece na presença de campos elétricos intensos, que podem ser encontrados normalmente na interface polímero-metal ou em centros de dissociação formados por impurezas com eletroafinidade maiores que a do polímero, como é o caso dos fulerenos.



## 2.2 MODELO PARA DISSOCIAÇÃO DE ÉXCITONS EM INTERFACES

### DOADOR/ACEITADOR

O fenômeno de transferência ultra-rápida de elétrons entre os fulerenos (moléculas aceitadoras) e polímeros (moléculas doadoras), leva a uma drástica diminuição do processo de fotoluminescência, que está relacionado à recombinação radiativa dos pares elétron-buraco, fator limitante da eficiência nos OPVs [24]. Assim os éxcitons formados na interface, por excitação ótica no doador, difundem até a interface com o material aceitador e com isso, o elétron é transferido rapidamente para a molécula aceitadora, enquanto o buraco fica no material doador.

Embora demonstrado experimentalmente este efeito na diminuição da fotoluminescência com a adição das moléculas aceitadoras numa matriz de moléculas doadoras, pouco ainda se sabe sobre o processo que leva à eficiente dissociação dos éxcitons nesse sistema. Isso porque, devido à baixa constante dielétrica dos materiais poliméricos, o par elétron-buraco permanece ligado por uma energia maior que a energia térmica média [25].

Arkhipov, Heremans e Bäessler propuseram, em 2003, um modelo para explicar tal fenômeno [26]. Neste modelo, a dissociação de éxcitons é assistida por uma barreira de potencial, gerada por dipolos formados na interface entre os dois materiais. Esses dipolos seriam formados pelo simples contato entre os dois tipos de materiais. A sustentação deste modelo vem de medidas experimentais que mostram um deslocamento do nível de vácuo em uma interface polímero: $C_{60}$  de 0,25 eV. Este deslocamento no nível de vácuo está associado a um momento de dipolo de 4,7 Debye, que corresponde a um dipolo formado por uma carga parcial de 10% da carga elétrica fundamental ( $e$ ), separadas por uma distância de 1 nm [27].

Conforme o esquema ilustrado na Figura 2.5, a interação do buraco com a carga negativa localizada na molécula aceitadora e com os dipolos formados na interface, determinam a energia potencial do buraco na cadeia polimérica. Vê-se também que o modelo assume que as cadeias poliméricas estão alinhadas e paralelas à interface com o doador. Posteriormente foi incluída desordem na posição dos dipolos por Koehler, Santos e da Luz [28].

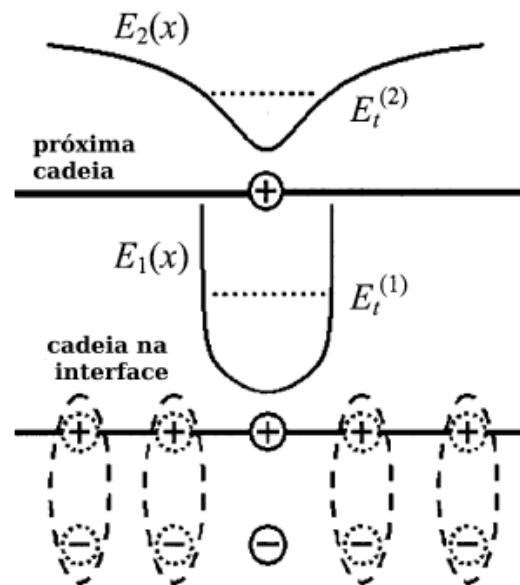


Figura 2.5 – Distribuição de energia potencial  $E_i(x)$  e da energia total de um buraco  $E_t^{(i)}$  ocupando a cadeia polimérica na interface com o material aceitador e a próxima cadeia. A energia potencial é devida aos dipolos da interface e pelo elétron aprisionado na molécula aceitadora. (imagem retirada e adaptada da ref. [26]).

Segundo esse modelo, a presença de cargas parciais positivas dos dipolos, as quais, juntamente com a carga negativa, localizada no aceitador, geram uma barreira de potencial que restringe o movimento do buraco ao longo da cadeia. Esta barreira de potencial é representada na Figura 2.5 por  $E_1(x)$  e as energias totais do buraco ( $E_t^{(1)}$  e  $E_t^{(2)}$ ) no estado fundamental na cadeia próxima à interface ( $E_t^{(1)}$ ) e na cadeia mais próxima ( $E_t^{(2)}$ ), são a soma das energias cinética de ponto zero e a energia potencial mínima. Se o buraco for transferido para a próxima cadeia polimérica, a sua energia potencial aumenta, mas sua energia cinética diminui muito devido a ausência do efeito de confinamento. Este modelo mostra que a diferença de energia  $E_t^{(1)} - E_t^{(2)}$  é positiva para pequenos valores de massa efetiva do buraco da ordem de  $m_{efectiva} \approx 0,3 m_e$ , onde  $m_e =$  massa do elétron livre. Ou seja, neste caso, existe uma barreira repulsiva separando o buraco da carga negativa, localizada no aceitador. Essa barreira impede assim que ocorra a recombinação dos éxcitons, fazendo com que essas interfaces, doador-aceitador de cargas, sejam centros de dissociação muito eficientes. Mais detalhes na referência [26].

Baranovskii et al explorou recentemente este modelo [29], mas com algumas modificações. Dois aspectos diferem esta abordagem da proposta de Arkhipov et al [26], o primeiro é a consideração de 100 dipolos nos cálculos da energia potencial

experimentada pelo buraco; trabalho original leva em conta apenas os primeiros vizinhos ao par elétron-buraco na interface. O segundo é não tomar como critério para dissociação a diferença de energia  $E_t^{(1)} - E_t^{(2)}$ , mas definir uma probabilidade de dissociação, que depende das energias citadas anteriormente  $E_t^{(1)}$  e  $E_t^{(2)}$ .

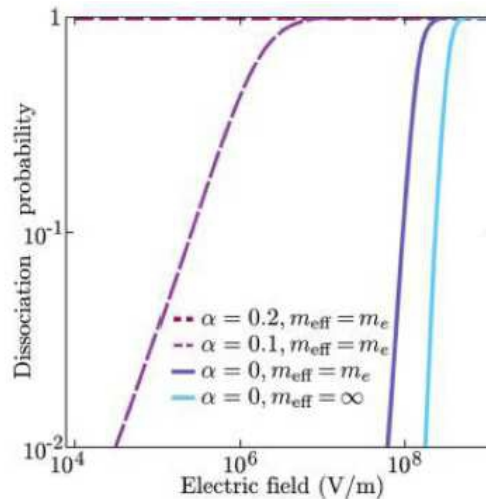


Figura 2.6 – Probabilidade de dissociação de pares elétron-buraco em interfaces doador-aceitador, na presença de dipolos elétricos com diferentes magnitudes  $\alpha$  e para diferentes valores de massa efetiva do buraco  $m_{ef}$ . (Imagem retirada da ref. [29]).

Como mostra a Figura 2.6, temos que para os valores  $\alpha=0,2$  e  $m_{efetiva} = m_e$ , onde  $\alpha$  é a magnitude do dipolo elétrico, a probabilidade de dissociação está próxima da unidade, para quase toda faixa de campo elétrico considerada neste estudo. Por outro lado, vemos que para  $\alpha=0,0$  e  $m_{efetiva} = \infty$ , a probabilidade de dissociação decai rapidamente à medida que o campo elétrico decresce. Esse resultado reforça a ideia de que a presença de dipolos com alinhamentos favoráveis na interface doador/aceitador desempenha um papel fundamental no processo de dissociação de éxcitons.

Em 2010, Marchiori e Koehler [30] propuseram uma direção preferencial para a orientação do dipolo formado na interface doador/aceitador que favorecesse a criação da barreira de energia que evita o processo de recombinação neste sistema. Eles utilizaram um modelo para um sistema formado com o polímero *P3HT* como doador e o fulereno  $C_{60}$  como aceitador. Foi mostrado que o par elétron-buraco, como elétron na molécula aceitadora e o buraco na cadeia polimérica, produz um forte campo elétrico ( $E$ ) nas vizinhanças do complexo formado pelas duas moléculas (aceitadora e doadora). Esse campo elétrico forma um ângulo  $\Theta$  com o dipolo na

interface ( $\mathbf{p}$ ), polarizando a molécula do polímero, induzindo um novo dipolo ( $\mathbf{p}_i$ ) na cadeia. Devido a isto a energia do *HOMO* do polímero sujeito a essas interações é dada pela equação:

$$E_{HOMO} = E_{oHOMO} + \mathbf{p}\mathbf{E} + \mathbf{p}_i\mathbf{E}, \quad (2.2.1)$$

onde  $E_{oHOMO}$  é a energia do *HOMO* da molécula doadora isolada.

A equação 2.2.1 pode ser reescrita como:

$$E_{HOMO} = E_{oHOMO} + pE\cos\theta + \alpha E^2, \quad (2.2.2)$$

Onde  $\alpha$  é a polarizabilidade transversal do polímero.

Na Figura 2.7, tem-se à esquerda o esquema representativo das interações do dipolo e campo elétrico do complexo formado pela molécula de  $C_{60}$  e a cadeia polimérica; à direita tem-se o gráfico da barreira de potencial ( $\Phi$ ), onde  $\Phi = E_{oHOMO} - E_{HOMO}$ , em função do ângulo ( $\theta$ ) para diferentes valores de dipolo ( $p$ ). Pode-se observar do gráfico que a altura desta barreira ( $\Phi$ ) é maior para o caso em que o dipolo está alinhado com o campo elétrico ( $\mathbf{E}$ ), ou seja, a direção mais favorável para dissociação de éxcitons é aquela em que o dipolo está apontando do aceitador para o doador, alinhado a direção que une as duas moléculas.

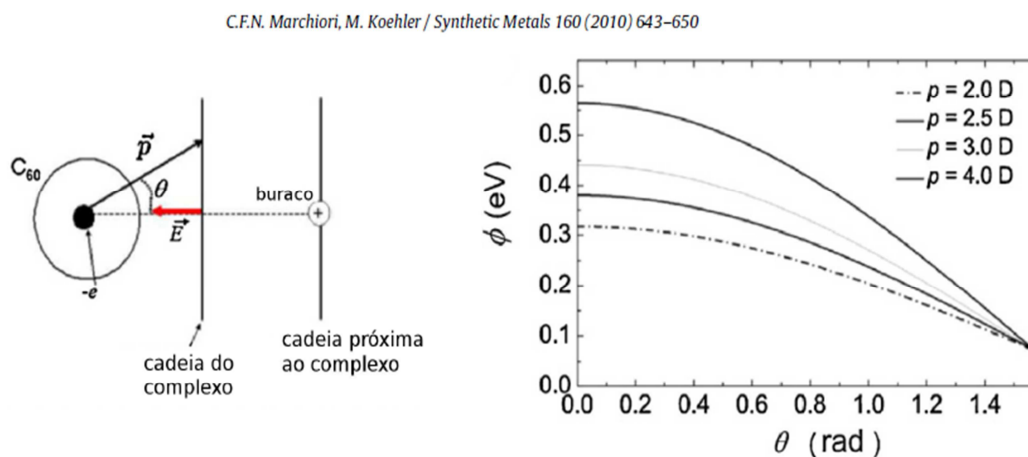


Figura 2.7 – À esquerda tem-se o esquema para o complexo P3HT:C60 após a transferência do elétron do polímero para o fullereno. À esquerda o gráfico para a altura da barreira de potencial para o buraco localizado na cadeia de polímero após a transferência do elétron para o aceitador. (Imagens retiradas e adaptadas da ref. [30]).

## 2.3 DISPOSITIVOS FOTOVOLTAICOS ORGÂNICOS

Dispositivos fotovoltaicos geram corrente elétrica quando submetidos à luz, através do processo fotovoltaico. Um destes dispositivos, a célula solar orgânica surgiu como uma forma alternativa às células tradicionais que utilizam silício como material da camada ativa. Vamos agora descrever o seu funcionamento e fabricação.

O processo de construção destes dispositivos inicia-se com a deposição de um eletrodo transparente sobre um substrato, também transparente, para permitir a passagem da luz solar, seguido da deposição de uma camada fotossensível, como por exemplo, um polímero conjugado, e por último a deposição de outro eletrodo, com função trabalho diferente da função trabalho do outro eletrodo, como mostra a Figura 2.8. Geralmente se usa o óxido de estanho e índio (ITO - *Indium Tin Oxide*) ou óxido de estanho dopado com flúor (FTO - *Tin Oxide doped with Fluorine*) como eletrodo transparente, o qual será o ânodo (eletrodo responsável pela coleta de buracos) e metais como alumínio, cálcio ou magnésio como cátodo (eletrodo responsável pela coleta de elétrons). Podemos ter diferentes arquiteturas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, como por exemplo, monocamada, bicamada ou heterojunção.

Os dispositivos do tipo monocamada que são aqueles com a camada ativa (fotossensível) baseada apenas em um material como camada ativa, como ilustrado na Figura 2.8, apresentam um comprometimento na sua eficiência devido as suas limitações relacionadas ao mecanismo de geração de fotocorrente. Isso porque em materiais orgânicos a energia de ligação dos éxcitons (pares elétron-buraco ligados por interação coulombiana) é alta, o que facilita a recombinação dos pares, diminuindo e limitando a eficiência nesse tipo de dispositivo [31].

Com a absorção da luz na camada ativa, os fótons irão excitar elétrons do material criando assim os pares elétron-buraco. Depois de sua geração, os éxcitons podem difundir no material até que ocorra a separação de cargas, preferencialmente nos chamados centro de dissociação, ou pode simplesmente sofrer recombinação, acarretando em perda de energia na forma vibracional ou emissão de um fóton. Como a recombinação é um processo que diminui a eficiência do dispositivo,

devemos maximizar a dissociação dos éxcitons que é fundamental para o processo de geração de fotocorrente [32,33].

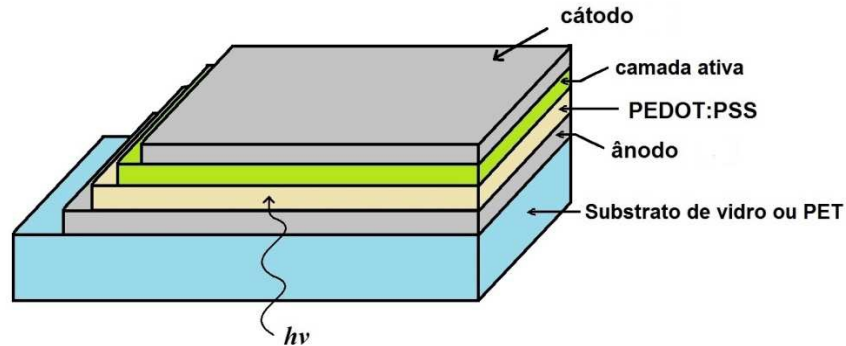


Figura 2.8 - Esquema de construção de uma célula solar orgânica de monocamada.

Na Figura 2.8 onde temos representada uma arquitetura do tipo monocamada para células solares orgânicas, observa-se uma camada de um polímero chamado PEDOT:PSS, depositada entre o ânodo e a camada ativa (fotossensível), que é utilizada para ajudar na mobilidade dos buracos do polímero da camada ativa para o seu respectivo eletrodo.

Uma maneira de resolver o problema de recombinação de cargas nestes dispositivos é aumentar a taxa de dissociação, ou seja, ter na camada ativa centros de dissociação de carga, que não eram presentes nos dispositivos monocamada. Isto tornou-se possível com a descoberta do fenômeno de transferência ultra-rápida de elétrons entre moléculas com baixo potencial de ionização (PI), como os polímeros ( $PI \approx -5,0$  eV), que atuam como doadores de elétrons com materiais que possuem alta afinidade eletrônica (AE), como os fulerenos ( $AE \approx -4,0$  eV), que são aceptores de elétrons. O emprego de fulerenos como materiais aceptores, formando interfaces doador/aceitador com polímeros conjugados, fez com que a eficiência dos dispositivos orgânicos saltasse de menos de 1% para valores em torno de 3% [24, 34, 35].

Os dispositivos baseados em interfaces doador/aceitador podem ser construídos em duas arquiteturas diferentes, bicamada ou heterojunção de volume.

## • DISPOSITIVOS HETEROJUNÇÃO EM BICAMADA

Em 1986, foi utilizado pela primeira vez o conceito de heterojunção em bicamada por Tang, com um dispositivo de aproximadamente 1% de eficiência [36].

O dispositivo de bicamada é construído utilizando na camada ativa dois materiais com eletroafinidades diferentes. Um deles, o com maior eletroafinidade será o material aceitador de elétrons e o outro com menor valor de eletroafinidade será o material doador de elétrons. Neste tipo de estrutura tem-se então um centro de dissociação de éxcitons, situado na interface entre as camadas dos dois materiais (doador e aceitador), que são depositados um em cima do outro. Os éxcitons, que difundem até essa interface estão sujeitos a um alinhamento favorável dos níveis de energia que favorece o processo de transferência de carga, em que os elétrons são transferidos para o material aceitador e os buracos ficam no material doador. Gerando assim cargas livres para serem coletadas em seus respectivos eletrodos [24].

Os fulerenos  $C_{60}$  e  $C_{70}$  são os mais comumente utilizados como materiais aceitadores [37], conjuntamente com polímeros conjugados como materiais doadores. Podemos ver a arquitetura de dispositivos em bicamada na Figura 2.9 a seguir.

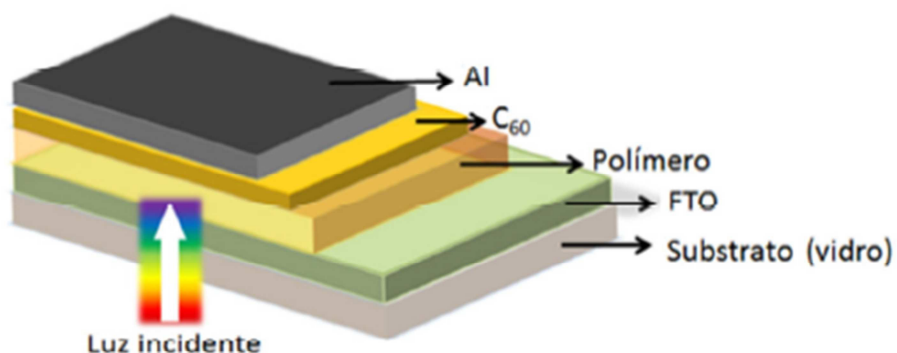


Figura 2.9 – Ilustração da Estrutura sanduíche de um dispositivo heterojunção em bicamada de  $C_{60}$  e polímero. (Imagem retirada da ref [38]).

Um dos fatores limitantes na eficiência destes dispositivos em bicamada é a espessura da camada ativa, pois está associada ao comprimento de difusão dos éxcitons no material polimérico. Uma vez que os éxcitons necessitam difundir até a interface com o material aceitador para serem dissociados e assim dissociarem-se em cargas livres, que possam ser coletas nos eletrodos e ter a geração de fotocorrente [39].

- **DISPOSITIVOS HETEROJUNÇÃO DE VOLUME**

Uma alternativa para contornar o problema que ocorre para os dispositivos em bicamada foi aumentar os centros de dissociação de éxcitons dentro da camada ativa (fotossensível) dos dispositivos. Para isso, utiliza-se uma mistura em solução do material aceitador com o doador, que são a camada ativa do dispositivo, criando assim maiores áreas de interface entre os dois materiais e conseqüentemente criando mais áreas de dissociação de carga. Com isso surgiram os chamados dispositivos de heterojunção de volume.

Em 1995, Heeger e colaboradores [40] utilizaram um derivado solúvel do fulereno  $C_{60}$  o *PCBM* ([6,6]-fenil- ácido butírico C61-metil-ester) [41] como aceitador, e o polímero *MEH – PPV* como material doador; estes dispositivos apresentaram uma eficiência de 1,5%, quase um aumento de 50% em comparação com os primeiros em bicamada reportados por Tang [36]. Podemos observar como é uma estrutura em heterojunção de volume na Figura 2.10, a seguir.

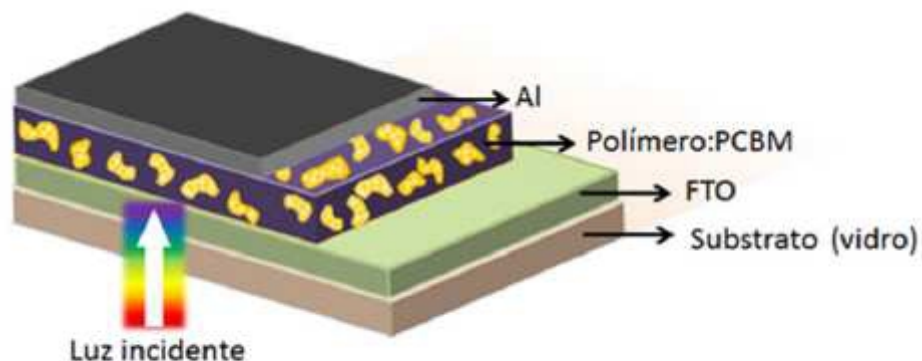


Figura 2.10 - Ilustração da Estrutura sanduíche de um dispositivo heterojunção de volume baseado na mistura de polímero com *PCBM*. (imagem retirada da ref. [38]).



Como para este tipo de estrutura temos que ter uma mistura dos materiais aceitador e doador na camada ativa e os fulerenos são os materiais comumente utilizados como materiais aceitadores, foi necessária a inserção de grupos funcionais nos fulerenos que proporcionassem uma maior solubilidade em solventes orgânicos, para assim obter uma mistura em solução com os polímeros conjugados, que possa ser depositada como camada ativa nos dispositivos [42, 43] .

Como a mobilidade dos buracos nos polímeros é bem menor que a mobilidade dos elétrons no fulereno, é comum o uso de um tratamento térmico do filme, buscando melhorar sua morfologia e por consequência aumentar a mobilidade de buracos no polímero, balanceando o transporte de elétrons e buracos.

Ambas as estruturas, heterojunção em bicamada e heterojunção de volume, encontram na interface doador/aceitador um alinhamento favorável para a dissociação dos éxcitons [24] como podemos ver na Figura 2.11. Depois de dissociados os éxcitons, os buracos devem ser transportados pelo polímero e os elétrons pelo aceitador.

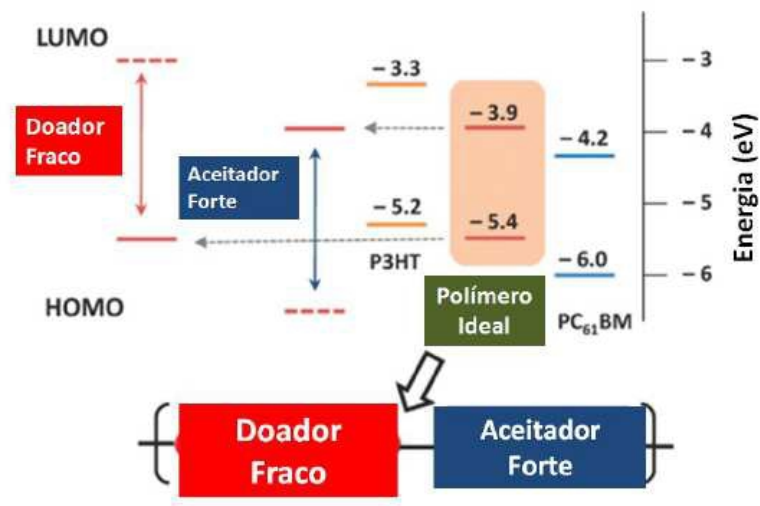


Figura 2.11 - Esquema do método doador-aceitador para a síntese de copolímeros de baixo gap. (Imagem retirada e adaptada da ref. [44]).

Como se pode ver na Figura 2.11, a combinação de um grupo químico com um baixo potencial de ionização, denominado de doador fraco, com um grupo com uma alta afinidade eletrônica, denominado de aceitador forte, permite o controle do *gap* do material e do espectro de absorção. Sabendo que o potencial de ionização está relacionado com o nível de energia *HOMO*, enquanto a afinidade eletrônica está

relacionada com os níveis *LUMO*, isto significa que os níveis de energia do material resultante da combinação Doador/Aceitador têm características diferentes. Onde se tem que o *HOMO* tem um carácter predominante da unidade doadora e a *LUMO* tem um carácter predominante do grupo aceitador. Ou seja, quando um éxciton é formado dentro do material, na camada ativa, pode ocorrer o processo de transferência de carga da cadeia de copolímero que é o material doador para o material aceitador, o fulereno, fazendo com que o buraco e o elétron fiquem localizados em diferentes grupos. Este efeito diminui a energia de ligação do par elétron-buraco, aumentando sua taxa de dissociação.

Em um dispositivo fotovoltaico orgânico, o processo de geração de corrente elétrica pela absorção de luz pode ser descrito pelas seguintes etapas [45, 24]:

- i. Absorção de fótons, provocando a formação de éxcitons (pares elétron-buraco ligados por interação coulombiana);
- ii. Difusão dos pares elétron-buraco até um centro de dissociação (interface entre camada ativa e os eletrodos, no caso de dispositivos do tipo monocamada ou interface doador/aceitador, no caso de bicamadas e heterojunções de volume;
- iii. Dissociação dos éxcitons;
- iv. Transporte dos portadores de carga até os seus respectivos eletrodos;
- v. Coleta dos portadores de carga nos respectivos eletrodos.

Sabe-se também que o *gap* do material determina a faixa do espectro eletromagnético na qual este é capaz de absorver fótons, portanto o primeiro passo da geração da fotocorrente dos OPVs está diretamente relacionado aos valores do HOMO e LUMO dos materiais que compõem a camada ativa (fotossensível), que determinam seu “gap”. Portanto para uma maior geração de éxcitons, devemos ter uma maior taxa de absorção de fótons, para isso teríamos que ter uma máxima sobreposição entre os espectros de emissão solar e absorção do material. Em geral este valor para os polímeros condutores é em torno de 2 ou 3 eV, o ideal é que tivéssemos em torno de 1.1 eV, valor do gap do silício. Isto trouxe interesse em pesquisas para sintetizar novos polímeros condutores que apresentem valores mais baixos de gap de energia [47].

Na Figura 2.12 os processos envolvidos na geração de fotocorrente são ilustrados esquematicamente.

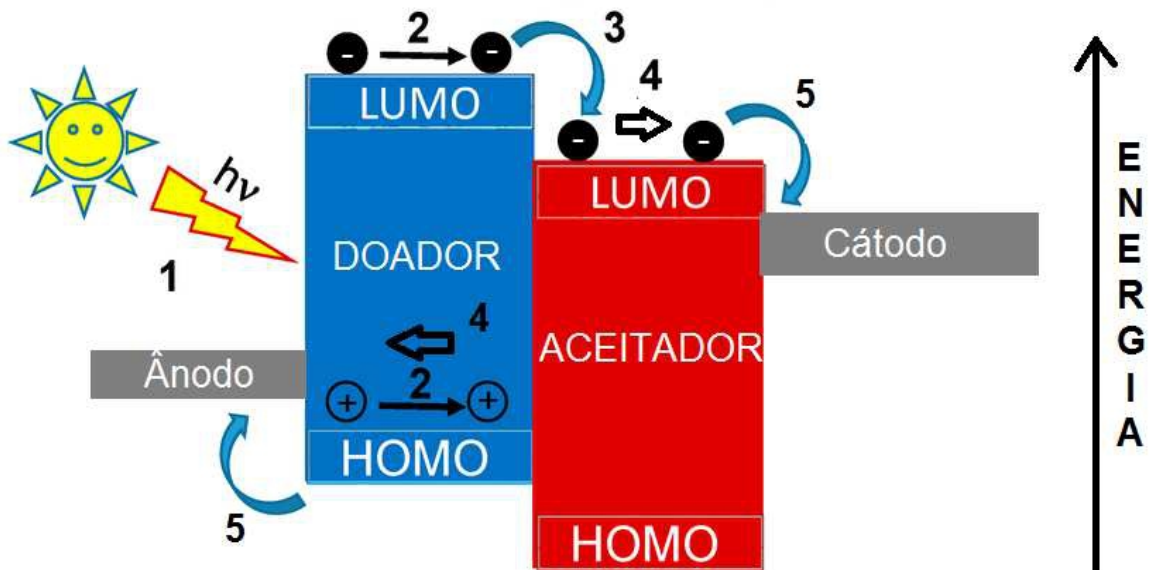


Figura 2.12 - Esquema de um dispositivo com interface doador/aceitador. 1-Formação do éxciton, 2- Difusão do éxciton até o centro de dissociação, 3- Dissociação do éxciton na interface D/A, 4 - O elétron vai para a camada aceitadora enquanto o buraco fica na camada doadora, 5 - Até serem coletado nos seus respectivos eletrodos. (Imagem retirada e adaptada da ref. [46]).

## 2.4 FULERENOS

A síntese e o desenvolvimento de macromoléculas representam uma das principais realizações dos químicos na busca de novos materiais para aplicações práticas. Fullerenos foram relatados a primeira vez por Curl, Kroto e Smalley há algumas décadas [48]. Alguns exemplos são mostrados na Figura 2.13.

Fullerenos são moléculas altamente simétricas em forma de gaiola fechada e constituídas apenas por átomos de carbono, apresentando apenas faces pentagonais e hexagonais. Desde a sintetização do fullereno  $C_{60}$ , o mais simétrico e abundante da família, uma variedade de fullerenos quimicamente modificados foram sintetizados com diferentes propriedades. Dentre eles os mais utilizados em células solares orgânicas são os fullerenos  $C_{60}$  e o  $C_{70}$  e seus derivados [49].

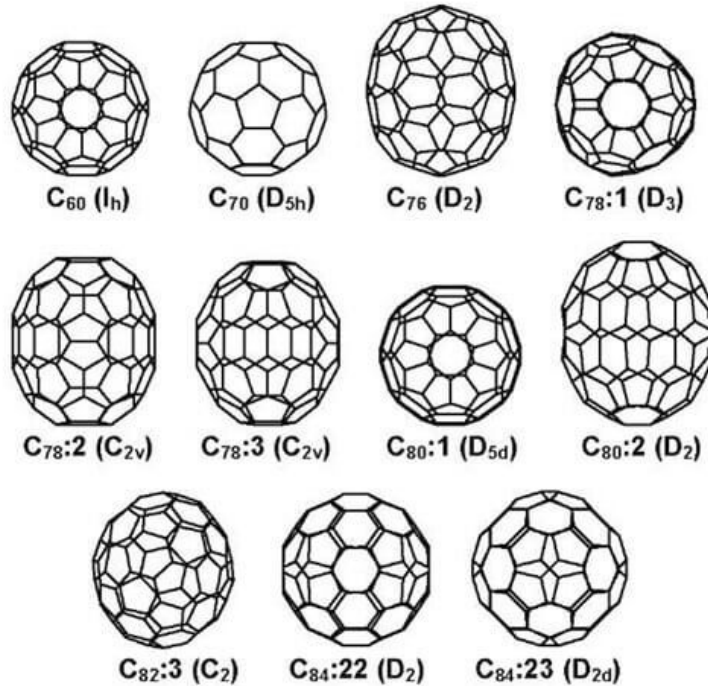


Figura 2.13 - Estrutura química de alguns fulerenos e seus respectivos grupos de simetria.

O fulereno  $C_{60}$ , como citado anteriormente, possui o grau mais alto de simetria, pertencente ao grupo de simetria  $I_h$ , sendo que muitas de suas propriedades estão relacionadas a este fato. Uma destas propriedades é ter o orbital LUMO triplamente degenerado fazendo com que esta molécula seja capaz de aceitar até seis elétrons, tendo assim um comportamento aceitador, possuindo alta afinidade eletrônica [50].

Em relação às propriedades óticas o  $C_{60}$ , possui forte absorção na faixa de 190 nm a 140 nm [51]. Sua cor púrpura é devido ao seu espectro de absorção, em solução de oDBC (orto-diclorobenzeno) [52], como podemos ver na Figura 2.14.

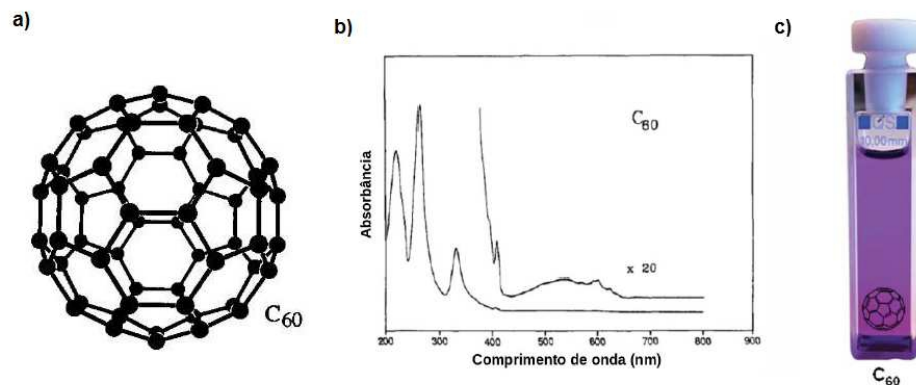


Figura 2.14 – Fulereno  $C_{60}$  a) Estrutura química, b) Espectro de absorção em hexano (Figura retirada da ref. [51]) e c) Solução em oDBC (orto-diclorobenzeno) (Imagens retiradas da ref. [52]).

A segunda espécie mais abundante de fulerenos na natureza, o  $C_{70}$  possui um grau de simetria inferior ao  $C_{60}$ , pertencendo ao grupo  $D_{5h}$ . Essa diminuição no grau de simetria se deve ao fato de que o  $C_{70}$  possui uma inserção de 10 átomos de carbono, fazendo com que o  $C_{70}$  possua um formato mais cilíndrico, semelhante a uma bola de rugby [53].

Seu espectro de absorção possui picos bem definidos em 214, 236, 331, 360, 368 e 468 nm, como se pode ver na Figura 2.15 [51]. O  $C_{70}$  possui cor avermelhada devido a praticamente não apresentar absorção acima de 650 nm, ou seja, na parte vermelha do espectro visível [52]. Com uma forte absorção na faixa do visível, o  $C_{70}$  leva a uma maior geração de éxciton e um conseqüente aumento da fotocorrente.

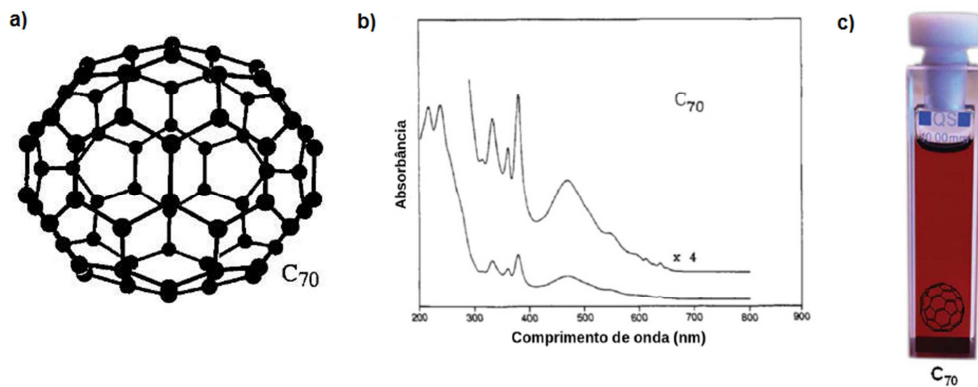


Figura 2.15 - Fulereo  $C_{70}$  a) Estrutura química, b) Espectro de absorção em hexano (Figura retirada da ref. [51]) e c) Solução em oDBC (orto-diclorobenzeno) (Imagens retiradas da ref. [52]).

A adição de fulerenos aos sistemas poliméricos em células solares orgânicas trazem algumas vantagens como, por exemplo, o alinhamento de níveis de energia favorável para a transferência de elétrons para fulereo e para os buracos permanecerem no polímero [24]. Mas também temos alguns inconvenientes das moléculas de  $C_{60}$  e  $C_{70}$ , como a insolubilidade em grande parte dos solventes orgânicos e a sua tendência em se agregar formando aglomerados com o passar do tempo [54]. Através da química de síntese que adiciona grupos laterais a essas moléculas foi possível aumentar suas solubilidades. Os derivados destes fulerenos mais amplamente utilizados nos OPVs são o *PCBM* e o *PC71BM*, que estão ilustrados na Figura 2.16, apresentam o mesmo grupo funcional, adicionado à molécula de fulereo para lhes proporcionar uma maior solubilidade em solventes orgânicos [42,43].

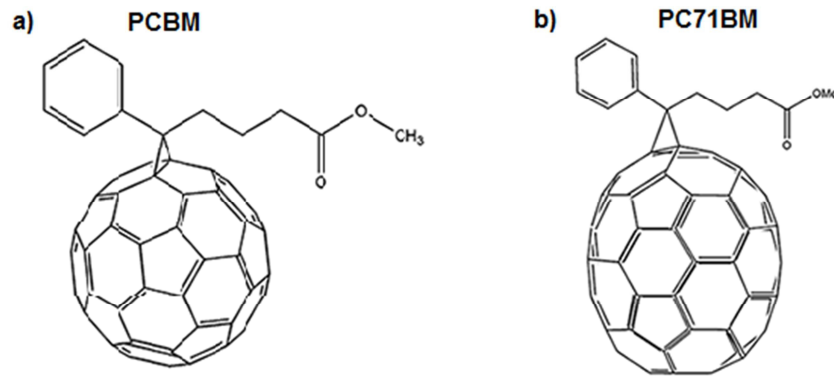


Figura 2.16 – Estruturas químicas do a) PCBM e b) PC71BM.

A combinação de fulerenos e química de polímeros é um novo campo interdisciplinar, no qual todo conhecimento sobre síntese e estudo de macromoléculas podem ser aplicados para alcançar materiais combinados com novas propriedades, podemos observar a variedade deste campo na Figura 2.17 [55]. Um destes exemplos são os double-cables que iremos ver na seção seguinte.

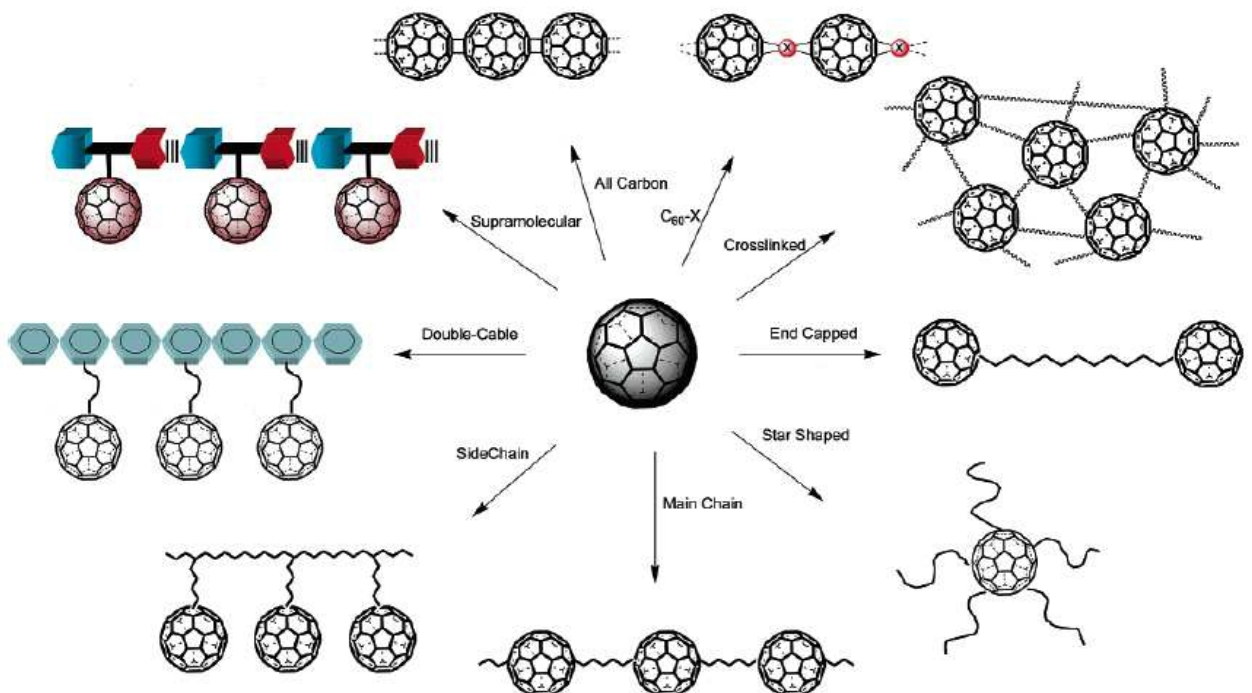


Figura 2.17 - Representação esquemática de polímeros contendo- $C_{60}$ . (Imagem retirada da ref. [55]).

## 2.5 DOUBLE-CABLES

Os chamados “*Double-Cables*” propostos por Cravino e Sariciftci [56] são junções do fulereno à cadeia polimérica por ligação covalente simples, ou seja, não conjugada, como mostra a Figura 2.18. Eles surgiram como uma estratégia para contornar os problemas de separação de fase e contato entre os materiais aceitador e doador em células solares orgânicas com a camada ativa composta por polímero (doador de elétrons) e fulereno (aceitador de elétrons). Essa é uma das arquiteturas mais utilizadas, devido ao fenômeno de transferência ultrarrápida de elétrons entre esses materiais, que ajuda na maior eficiência de dissociação de éxcitons, como já foi descrito anteriormente nas seções 2.2 e 2.3.

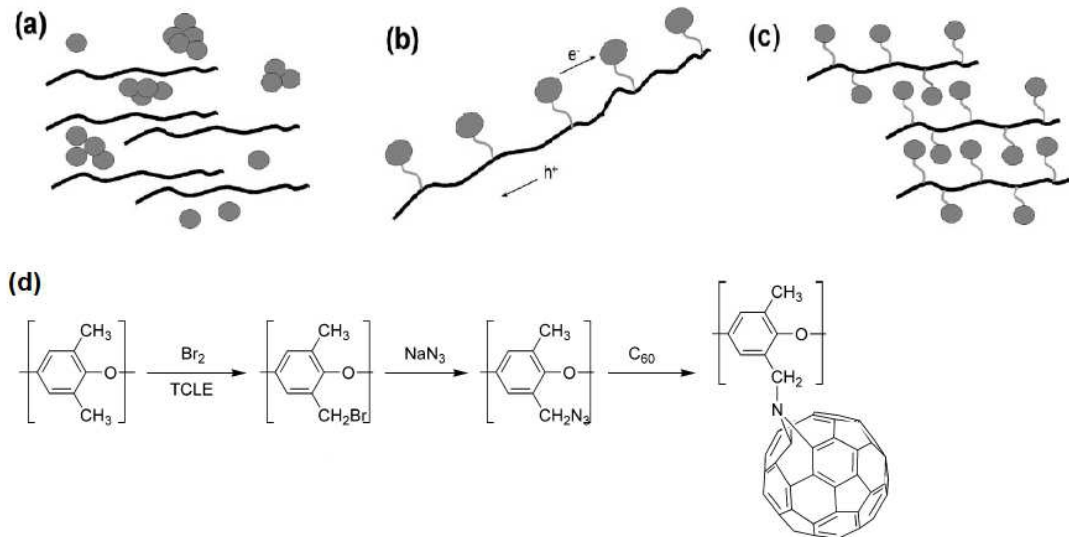


Figura 2.18 – Esquema a) de uma interface tradicional doador/aceitador na estrutura de heteronjunção de volume, b) da interface para estrutura “*double-cable*” e c) do empacotamento ideal para estrutura “*double-cable*”. d) Diagrama da rota de síntese para um dado *double-cable*. (Imagens retiradas das refs. [55] e [56]).

Algumas das vantagens dos dispositivos a base de *double-cables* são: (i) uma maior área interfacial doadora-aceitadora, (ii) a variação da natureza química das porções doadora e aceitadora e o comprimento do espaçador que as liga, que permitem ajustar a interação eletrônica dos componentes do *double-cable*, e (iii) separação de fases e agrupamentos são impedidos. Porém há problemas relacionados à solubilidade desses sistemas e apesar de muitas dessas estruturas serem relatadas na literatura, os dispositivos a base destas matérias possuem valores ruins de corrente de curto circuito ( $J_{sc}$ ) e fator de preenchimento ( $FF$ ),

grandezas importantes para a eficiência dos dispositivos fotovoltaicos, que neste caso as eficiências estão em torno ou inferior a 1%, para os primeiros dispositivos a base destes materiais. [55, 57, 58]



### 3 MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Para estudarmos a estrutura eletrônica de sistemas atômicos ou moleculares, assim como obter propriedades relacionadas a ela, devemos resolver a equação de Schrödinger para um problema de muitos corpos. Mas como sabemos que este problema não pode ser resolvido de forma exata, utilizamos métodos aproximados como o método variacional ou métodos perturbativos, para obter tal estrutura.

A descrição de sistemas atômicos e moleculares se tornou possível com o desenvolvimento de teorias que proporcionaram a solução de um problema de muitos corpos de forma simplificada. Dentre estas simplificações podemos citar a aproximação de Born-Oppenheimer, o método de Hückel e o método de Hartree-Fock, onde os dois últimos são baseados no teorema variacional. Os métodos aproximativos podem ser classificados como métodos de mecânica molecular (método clássico), métodos *ab initio* ou de primeiros princípios e métodos semiempíricos. [59]

Apesar do método Hartree-Fock fornecer uma boa aproximação e ser bastante utilizado, ele não leva em conta a correlação eletrônica, muito importante para sistemas poliméricos, que possuem muitos elétrons. Outro fator é que o número de integrais a serem calculadas escala com o número de funções de base usadas. Logo, a precisão dos resultados e o custo computacional acabam sendo fatores limitantes para o uso do método de Hartree-Fock para sistemas de muitos átomos.

Para minimizar os custos computacionais e melhorar a concordância entre as simulações e dados experimentais, são feitas algumas aproximações adicionais. Essas aproximações adicionais dão origem aos métodos semi-empíricos, onde algumas das integrais eletrônicas são negligenciadas e outras parametrizadas por simulações mais finas e dados experimentais.

O principal método utilizado nas simulações deste trabalho, a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) é um método alternativo ao de Hartree-Fock e os semi-empíricos. Essa teoria trata as propriedades a serem estudadas como um funcional da densidade eletrônica  $\rho$ . A maneira como os funcionais podem ser escritos fornece uma grande versatilidade, além da inclusão da correlação eletrônica. [60]

### 3.1 MÉTODO VARIACIONAL

Para descrever um sistema molecular no estado fundamental e obter suas propriedades moleculares, utilizando o formalismo da Mecânica Quântica, devemos resolver a Equação de Schrödinger independente do tempo, descrita na equação (3.1.1) [61], obtendo assim sua função de onda e conseqüentemente seus auto-estados e auto-energias:

$$H |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle, \quad (3.1.1)$$

Onde  $\Psi$  é a função de onda do sistema,  $E$  é a auto-energia e  $H$  é o operador Hamiltoniano descrito pela equação (3.1.2) a seguir:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left( \sum_{\alpha} \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_{\alpha}Z_{\beta}e^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha}e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right). \quad (3.1.2)$$

O primeiro e o terceiro termo da equação (3.1.2) correspondem respectivamente à energia cinética dos núcleos e a energia de repulsão entre núcleos. O segundo e o quinto termo são a energia cinética dos elétrons e a energia de repulsão entre os elétrons e o quarto termo é a energia atrativa entre núcleos e elétrons.

Com a aproximação de Born-Oppenheimer [62] que considera os núcleos fixos, utilizando-se do fato de que os núcleos são muito mais massivos que os elétrons, uma vez que a massa do elétron é muito menor que a massa do próton. Portanto os núcleos são muito mais lentos, de forma que seu termo de energia cinética pode ser descartado, simplificando o Hamiltoniano. Desta forma a dinâmica dos elétrons e núcleos pode ser desacoplada e assim reescrita como a soma do hamiltoniano eletrônico com o termo de interação entre os núcleos, como mostra a equação (3.1.3):

$$H = H_{el} + V_{NN}, \quad (3.1.3)$$

onde  $H_{el}$  é o Hamiltoniano eletrônico e  $V_{NN}$  é o termo de interação entre núcleos, descritos pelas equações a seguir:

$$H_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (3.1.4)$$

$$V_{NN} = \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}. \quad (3.1.5)$$

Como sabemos que para este tipo de problema não há solução exata da função de onda  $\Psi$ , podemos obter uma solução aproximada pelo Método Variacional. Este método, como o nome sugere, é fundamentado no teorema variacional. Esse teorema estabelece que, para toda função aproximada de  $\Psi$  notada como  $\Psi'$ , sendo bem comportada e que obedeça às condições de contorno do problema, o valor de energia encontrado utilizando  $\Psi'$  será sempre maior ou igual ao valor real de energia do estado. Com isso, garantimos que utilizando uma função de onda aproximada para o problema, o valor médio calculado da energia ( $E$ ) será sempre maior que o valor exato do estado fundamental ( $E_0$ ) [61], como é descrito pela desigualdade na equação (3.1.6).

$$E = \frac{\langle \Psi' | H | \Psi' \rangle}{\langle \Psi' | \Psi' \rangle} \geq E_0. \quad (3.1.6)$$

Através da equação (3.1.6) damos início à construção do método variacional, utilizando uma função de onda tentativa e ajustando os parâmetros variacionais necessários para que a energia seja mínima para esta função.

Para isso escreveremos a nossa função de onda aproximada como uma combinação linear de funções de base, da seguinte maneira:

$$\Psi = \sum_i^N c_i \varphi_i, \quad (3.1.7)$$

onde  $c_i$  são os parâmetros variacionais e  $\varphi_i$  são as nossas funções de base conhecidas. Para resolver então o problema, temos que utilizar os coeficientes  $c_i$  como parâmetros variacionais, de forma a encontrar a função  $\Psi$  que satisfaz a relação:

$$\frac{\partial E}{\partial c_i} = 0, \quad (3.1.8)$$

onde  $E$  é obtida através da equação (3.1.6) mostrada anteriormente.

Então resolvendo (3.1.6) utilizando o Hamiltoniano ( $H$ ) do sistema em questão, encontra-se  $E$  e depois resolvendo as  $i$  equações para os coeficientes  $c_i$  utilizando a equação (3.1.8), determina-se então os coeficientes da nossa função de onda  $\Psi$ , o que constitui a solução aproximada do problema [61].

## 3.2 MÉTODOS SEMI-EMPÍRICOS

Existe uma grande dificuldade para determinarmos a energia e a função de onda do estado fundamental utilizando os métodos *Ab Initio* que consistem em resolver um grande número de integrais de dois corpos, o que implica em um alto custo computacional. Para contornar essas dificuldades, foram propostas diversas aproximações e parametrizações, para determinar os elementos da matriz de Fock, do Método de Hartree-Fock descrito no apêndice.

Entre as propostas, estão os métodos semi-empíricos. Nesse sentido, junta-se o formalismo auto consistente da teoria do orbital molecular com certos parâmetros experimentais, possibilitando o cálculo de propriedades físicas e químicas de um sistema constituído por muitos átomos [68]. Por isso, tais métodos são denominados semi-empíricos, parte da sua estrutura está fundamentada, em algum nível, na teoria *ab initio* e outra parte é determinada empiricamente. Os problemas encontrados nos métodos semi-empíricos têm sua origem nas aproximações incorporadas em seu formalismo e nas limitações inerentes da otimização de parâmetros, enquanto os erros nos métodos *ab initio* são mais fáceis de identificar e corrigir, pois em geral são erros sistemáticos e previsíveis. Dessa forma, não existe um método semi-empírico

de aplicação geral, ou seja, que seja capaz de produzir resultados satisfatórios para uma ampla gama de propriedades físicas e químicas.

A maioria dos métodos semi-empíricos desenvolvidos até hoje são baseados na aproximação *ZDO* (do inglês – *Zero Differential Overlap Approximation*) como o *CNDO* (*Complete Neglect of Differential Overlap*), *INDO* (*Intermediate Neglect of Differential Overlap*), *NDDO* (*Neglect of Diatomic Differential Overlap*). Esta família de métodos tem em comum a substituição de determinados termos de sobreposição diferencial por zero. Estas simplificações eliminam o problema do cálculo de determinadas integrais, que nas técnicas *Ab initio* são claramente custosas. Os métodos semi-empíricos *MNDO*, *AM1*, *PM3*, *MNDO/d*, *INDO* e *ZINDO*, que estão entre os mais utilizados atualmente, pertencem a esta família [69]. Na Figura 3.1 são mostrados os conjuntos de famílias, subfamílias e implementações de alguns métodos semi-empíricos.

Família	Subfamília	Implementações
FEMO	-	FEMO
Hückel	-	HMO, EHT
PCILO	-	PCILO
ZDO	PPP	PPP
	CNDO	CNDO/1, CNDO/2, CNDO/S, CNDO/FK, CNDO/BW, CNDO/S <sup>2</sup>
	INDO	INDO, INDO/S, ZINDO, ZINDO/S, SINDO, SINDO1, SPINDO, MINDO/1, MINDO/2, MINDO/2', MINDO/3
	NDDO	MNDO MNDO/H, MNDO/d, MNDO/C, AM1, AM1*, AM1(d), PM3 PM3 <sub>BP</sub> , PM3-tm, PM5, SAM1
	PRDDO	PRDDO
	OM	OM2
HAM	-	HAM/1, HAM/2, HAM/3, HAM/4

Figura 3.1 – Famílias de métodos semi-empíricos.

A aproximação *ZDO* consiste em desprezar as sobreposições entre os orbitais atômicos, de modo a considerar apenas as integrais de dois corpos. Com o intuito de resolver o inconveniente de aproximação *ZDO* não ser invariante sob uma rotação do sistema de coordenadas, Pople *et al* desenvolveram as propostas *CNDO*, *INDO* e *NDDO* [70].

A aproximação *CNDO* é a abordagem mais simples dos métodos semi-empíricos. Nessa aproximação, o efeito devido aos elétrons que ocupam as camadas mais internas é considerado como um ajuste no potencial nuclear no Hamiltoniano, por sua vez os elétrons que ocupam as camadas mais externas

(elétrons de valência) constituem o objeto de estudo em si (hamiltoniano eletrônico). A maior limitação desse método é a exclusão de integrais de troca (*Exchange*) de um centro [68]. O método *INDO* foi desenvolvido com o intuito de resolver essa dificuldade.

A aproximação *NDDO* (introduzida por Pople, Santry e Segal em 1965), é a de maior interesse neste trabalho, pois a aproximação utilizada nos nossos cálculos (*PM3* – Parametric Method Number 3, Stewart et al) pertence à família *NDDO*. Nesse método as dificuldades apresentadas acima não aparecem, entretanto um número grande de integrais de dois centros precisam ser calculados. Na aproximação *NDDO* desprezamos somente a sobreposição dos orbitais localizados em átomos diferentes. Novas reparametrizações que constituem o *MNDO* (*Modified Neglect of Diatomic Overlap*) foram propostos a partir de novos procedimentos quanto as integrais de repulsão elétron-elétron do *NDDO* [71].

O método *MNDO* falha na descrição das ligações de hidrogênio e superestima as repulsões entre átomos não ligados. Desta forma foi necessário corrigir a forma de repulsão caroço-caroço, que deu origem ao método denominado *AM1*. E finalmente, uma terceira parametrização, desenvolvida por Stewart, para o método *MNDO* culminou no método *PM3*. [72]

### 3.3 TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE (DFT)

No apêndice A é mostrado que com certo grau de aproximação, podemos transformar o problema de um sistema de muitos elétrons em um problema tratável na Teoria Hartree-Fock, que transforma o problema de  $N$  corpos em  $N$  problemas de um corpo. Neste caso a função de onda  $\Psi$ , que depende das coordenadas dos  $N$  corpos, é o objeto fundamental a ser calculado. Mas existe outra maneira de tratar o problema, onde o objeto fundamental é a densidade eletrônica total  $\rho(r)$ . Portanto, a equação de Schrödinger de  $N$  elétrons com a função de onda dependente de  $3N$  variáveis, pode ser escrita como uma equação da densidade eletrônica, com somente 3 variáveis. Isto já reduz consideravelmente o custo computacional [59]

A aplicabilidade da teoria DFT (do inglês – *Density Functional Theory*) [64] em átomos, moléculas e sólidos vem crescendo bastante e se mostrando um dos

métodos mais eficientes para cálculo de propriedades eletrônicas e estruturais do estado fundamental.

Os trabalhos de Thomas e Fermi na década de 1920 e os trabalhos de Hohenberg e Kohn em 1964 [73] consolidaram a Teoria do Funcional da Densidade, como ela é conhecida hoje através de dois teoremas. Em 1965, um importante avanço na aplicabilidade da teoria DFT foi feito novamente por Kohn e Sham. Por sua contribuição para o desenvolvimento da Teoria do Funcional da Densidade, Walter Kohn foi agraciado com o prêmio Nobel de Química em 1998 [59, 74, 75].

A teoria DFT estabelece que a energia do estado fundamental  $\Psi_0$  é um funcional da densidade eletrônica  $\rho(r)$ . Harriman propôs em 1981, que qualquer densidade normalizada e não negativa  $\rho(r)$ , ou seja, com significado físico, pode ser escrita a soma dos quadrados de um número arbitrário de orbitais ortonormais  $\Psi_i$ , isto é

$$\rho(r) = \sum_i^N |\Psi_i|^2. \quad (3.3.1)$$

Assim como  $\Psi_0$  pode ser determinada a partir de  $\rho(r)$  e vice-versa, essas duas grandezas são equivalentes e contém as mesmas informações do sistema físico.

Esta teoria esta alicerçada em dois teoremas propostos por Hohenberg e Kohn [75]. O primeiro teorema diz que:

**Teorema 1:** *O potencial externo  $v(\mathbf{r})$  sentido pelos elétrons é um funcional único da densidade eletrônica  $\rho(\mathbf{r})$ .*

Este teorema possibilita determinar o potencial ao qual o sistema está sujeito. Sua prova é dada obtendo a expressão para o potencial externo através do valor médio da energia. Utilizando a primeira parte da equação (3.1.6), para este problema, teremos:

$$\begin{aligned}
E = E[\rho] = & -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle \Psi_i(1) | \nabla_i^2 | \Psi_i(1) \rangle \\
& - \sum_{\alpha} \int \frac{Z_{\alpha} \rho(r)}{r_{1\alpha}} dv_1 + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho]
\end{aligned} \tag{3.3.2}$$

Temos que os três últimos termos da equação (3.3.2) estão relacionados ao potencial externo. Esse potencial possui dois termos clássicos, relacionados à atração elétron-núcleo e a repulsão eletrônica entre os elétrons e um termo não clássico o chamado potencial de troca e correlação  $V_{xc}$  que é obtido através da seguinte relação,

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho} \tag{3.3.3}$$

Verifica-se aqui que o método DFT possibilita a inclusão do termo de troca e correlação, de forma exata, o que se torna uma vantagem em relação ao método Hartree-Fock. No método HF o termo de troca é exato, mas o termo de correlação é negligenciado. Para sistemas muito grandes, que contenham muitos elétrons, este termo se torna importante.

Agora o segundo teorema, baseado no método variacional, fornece o limite inferior para o valor da energia. A partir desse teorema desenvolve-se um método para o cálculo dos orbitais de Kohn-Sham, os quais são a solução do nosso problema.

Então o enunciado do segundo teorema é:

**Teorema 2:** *Para uma densidade eletrônica não exata  $\rho'(r)$ , de modo que*

*$\rho'(r) \geq 0$ , a energia  $E_0$  do estado fundamental, obtida usando a*

*densidade eletrônica exata  $\rho$ , obedece a desigualdade:*

$$E_v[\rho'(r)] \geq E_0 \tag{3.3.4}$$



Essa desigualdade assegura que é possível utilizar uma função não exata para descrever os orbitais de Kohn-Sham e ajustando os parâmetros variacionais obter uma densidade eletrônica aproximada  $\rho'(r)$ . Obtém-se assim os orbitais de Kohn-Sham que, analogamente ao processo utilizado no método Hartree-Fock, minimizam o funcional da energia  $E$ .

É possível mostrar que os orbitais que extremizam  $E$  obedecem a uma equação de auto-valor na forma:

$$F_{KS}\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i, \quad (3.3.5)$$

onde  $F_{KS}$  é o operador de Kohn-Sham, dado por:

$$F_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{1\alpha}} + \sum_{j=1}^N J_j(1) + v_{xc}[1], \quad (3.3.6)$$

de forma que  $J_j$  é o operador de Coulomb e  $v_{xc}$  é o operador de troca e correlação dado pela equação (3.3.3). Ainda analogamente ao método Hartree-Fock, usamos a aproximação utilizada por Roothaan, para resolver as equações de forma auto consistente, como demonstrada na Figura 3.2 [76].

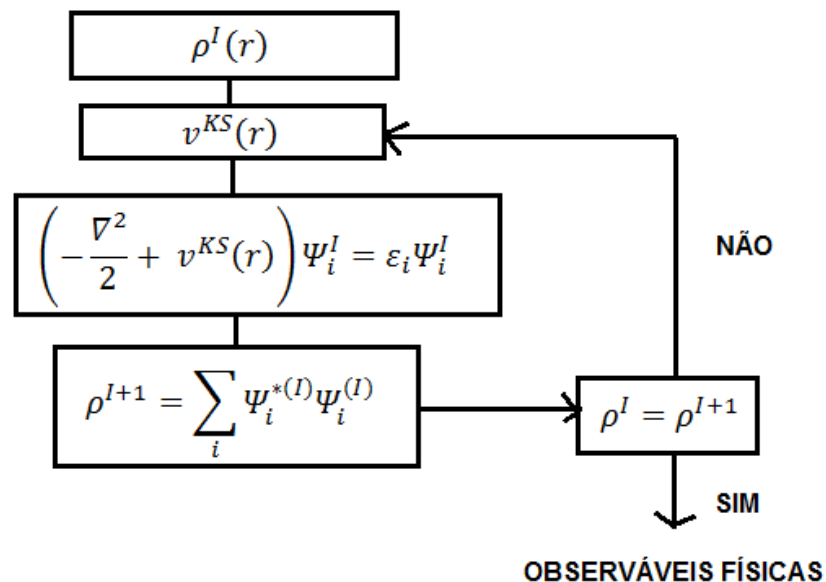


Figura 3.2 – Fluxograma do ciclo auto consistente do Método DFT. Inicialmente é dada uma densidade eletrônica, estimada do sistema, a partir desta densidade eletrônica  $\rho^I(r)$  é construído o potencial efetivo  $v^{KS}(r)$  e então obtidos os orbitais de Kohn-Shan resolvendo-se a equação de auto-valor KS. Através destes orbitais é então construída uma nova densidade eletrônica  $\rho^{I+1}$ , repete-se o critério até o critério de convergência ser alcançado para  $\rho^I = \rho^{I+1}$ . Obtendo-se no final a densidade eletrônica  $\rho(r)$  que descreverá o sistema físico. (Imagem adaptada da ref. [76]).

Note que, para termos  $v^{KS}[\rho]$  é preciso fazer uma escolha a priori do funcional de troca e correlação,  $E_{xc}[\rho]$ . Existem várias aproximações para este termo, que são comumente classificadas como aproximação de densidade local (LDA – do inglês *Local Density Approximation*) [69] e a aproximação generalizada em termos de gradientes (GGA – do inglês *Generalized Gradient Approximation*) [77], entre outras.

Na aproximação LDA, considera-se o sistema não-homogêneo de muitos corpos como composto localmente de sistemas homogêneos de gás de elétrons interagentes. O Funcional de troca e correlação nesta aproximação é dado por:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{LDA}(\rho(r)) dr, \quad (3.4.7)$$

onde  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  é a energia de troca e correlação por partícula para um gás de elétrons homogêneo com densidade  $\rho(r)$ .

O funcional LDA é, por construção, um funcional puramente local da densidade, tornando-se exato para uma densidade uniforme. Ele deve assim funcionar apenas no limite de densidades variando muito lentamente no espaço. Por este motivo, esta aproximação fornece resultados melhores para sólidos e piores para sistemas muito inhomogêneos, como átomos e moléculas, nos quais as densidades eletrônicas variam rapidamente.

As aproximações GGA mostram uma variedade de propostas para funcionais que partem da ideia da aproximação do gradiente expandida (GEA – do inglês *Gradient Expansion Approximation*), que foi uma primeira tentativa de se ir além da aproximação local. Ou seja, a proposta desses funcionais é incluir em  $E_{xc}$  o gradiente da densidade eletrônica  $\nabla\rho$ , mas modificando o comportamento do gradiente de forma a preservar propriedades (vínculos) formais desejadas.

O Funcional de troca e correlação na aproximação GGA é dado por:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho, \nabla\rho) \rho(r) dr. \quad (3.4.7)$$

A energia de troca e correlação por partícula  $\varepsilon_{xc}^{GGA}$  depende da densidade no ponto  $r$ , mas agora depende também da densidade na sua vizinhança infinitesimal de  $r$ , através do gradiente de  $\rho$ .

Considera-se que o funcional de troca e correlação  $E_{xc}$  pode ser separado em dois termos: o termo de troca e o de correlação:

$$E_{xc}[\rho^\alpha, \rho^\beta] = E_x[\rho^\alpha, \rho^\beta] + E_c[\rho^\alpha, \rho^\beta], \quad (3.4.8)$$

Onde  $E_x$  é o termo de troca e  $E_c$  o termo de correlação.

Como exemplo de funcionais destas classes, temos os funcionais de Slater (S) e o funcional Slater-Vosko-Wilk-Nusair (SVWN), que utiliza o funcional de Slater para o termo de troca e o funcional VWN para a correlação, como exemplos de funcionais LDA. Da classe GGA, podemos citar o BLYP, que combina o funcional Becke-88 para troca e o Lee-Parr-Yang para correlação. Outros exemplos são os funcionais híbridos como o B3LYP (funcional DFT/Hartree-Fock), que utiliza uma contribuição Hartree-Fock para o termo de troca [78, 79, 80].

$$E_{xc}^{B3LYP} = (1 - a_0 - a_x)E_x^{LSDA} + a_0E_x^{HF} + a_xE_x^{B88} + (1 - a_c)E_c^{VWN} + a_cE_c^{BLYP}, \quad (3.4.9)$$

onde  $a_0 = 0,20$ ,  $a_x = 0,72$  e  $a_c = 0,81$  são parâmetros obtidos por ajustes experimentais. Para maiores detalhes pode-se consultar as referências [64, 81].

O método híbrido aperfeiçoou a capacidade da teoria DFT, com um erro médio de 2 kcal/mol, em relação ao conjunto de moléculas chamadas coletivamente, de G2, proposta por Pople. Porém, esse método ainda encontra dificuldades para tratar sistemas fracamente ligados, ou seja, região das interações fracas, inter e intramoleculares [82].

### 3.4 ANÁLISE DE DECOMPOSIÇÃO DE CARGA (CDA)

O método da análise da decomposição de cargas CDA (do inglês – *Charge Decomposition Analysis*) foi desenvolvido por Frenking e seus colaboradores [83].

Esse método visa determinar a contribuição de cada grupo químico na formação dos orbitais moleculares através da decomposição de uma molécula em fragmentos. Dessa forma, os orbitais moleculares podem ser escritos como uma combinação linear de orbitais dos fragmentos. Essa técnica permite analisar, por

exemplo, a natureza das ligações químicas, a influência de ligantes na estrutura eletrônica, analisar a contribuição dos orbitais atômicos na composição dos orbitais moleculares e quantificar transferências de carga entre os fragmentos.

O método possibilita a investigação da quantidade de carga doada e retro-doadada de um fragmento para outro em sistemas moleculares. A quantificação de carga é realizada analisando a contribuição dos orbitais ocupados dos fragmentos OFOs (do inglês – *Occupied Fragment Orbital*) e dos orbitais não-ocupados dos fragmentos UFOs (do inglês – *Unoccupied Fragment Orbitals*) na composição dos orbitais moleculares da molécula considerada. Junto com o termo de doação e retro-doações de carga obtêm-se o termo de polarização, devido à reorganização da densidade eletrônica. Podemos observar isto pelo diagrama entre dois fragmentos A e B de uma molécula na Figura 3.3.

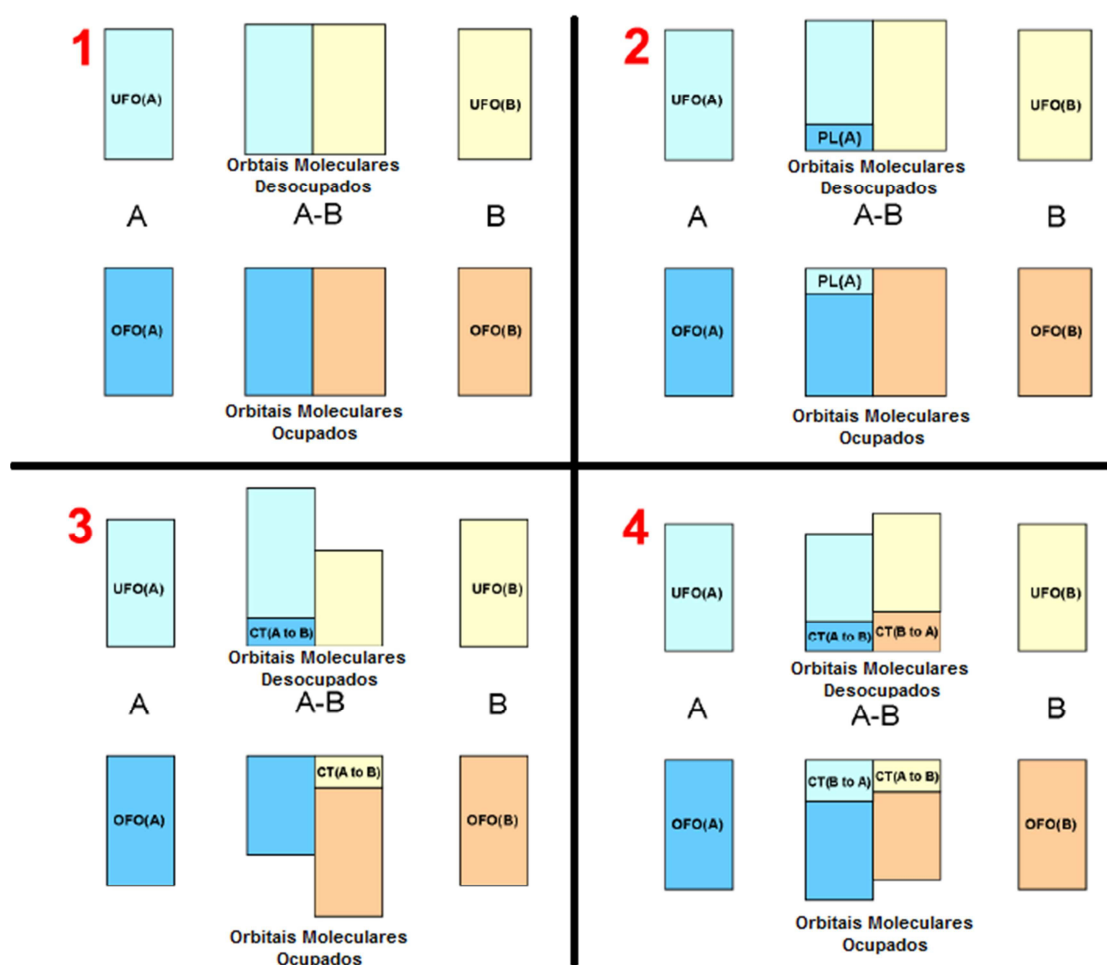


Figura 3.3 – Composição dos orbitais moleculares ocupados e desocupados do conjunto A-B em termos dos orbitais ocupados (OFOs) e desocupados (UFOs) de seus fragmentos A e B, com as possíveis polarizações (PL) e transferências de carga (CT) entre os fragmentos. (Imagem adaptada da ref. [83]).

Para as quatro possibilidades ilustradas na Figura 3.4, temos:

1. Nessa situação não há nenhuma transferência de carga entre os fragmentos *A* e *B*, nem polarização eletrônica de fragmentos (molécula sem interação covalente entre fragmentos);
2. Ocorre a polarização do fragmento *A* ( $PL(A)$ ) na presença do fragmento *B* (mistura os OFOs e UFOs do fragmento *A*) sem haver a transferência de carga entre *A* e *B*, e nenhuma polarização do fragmento *B*;
3. Há a transferência de carga a partir do fragmento *A* para o fragmento *B* (mistura do OFOs do fragmento *A* com os UFOs do fragmento *B*), sem ocorrer a polarização de *A* e *B*;
4. Há a transferência de carga a partir do fragmento *A* para o *B*, (misturando os OFOs do fragmento *A* com os UFOs do fragmento *B*), ocorrendo também grande transferência de carga do fragmento *B* para *A*, (mistura dos OFOs do fragmento *B* com os UFOs do fragmento *A*, e não ocorre a polarização de *A* e *B*).

Em geral, podemos ter a polarização eletrônica de ambos os fragmentos,  $PL(A)$  e  $PL(B)$ , e a doação de carga de *A* para *B*,  $CT(A \rightarrow B)$ , além da doação de carga de *B* para *A*,  $CT(B \rightarrow A)$ , o que é mostrado na Figura 3.4.

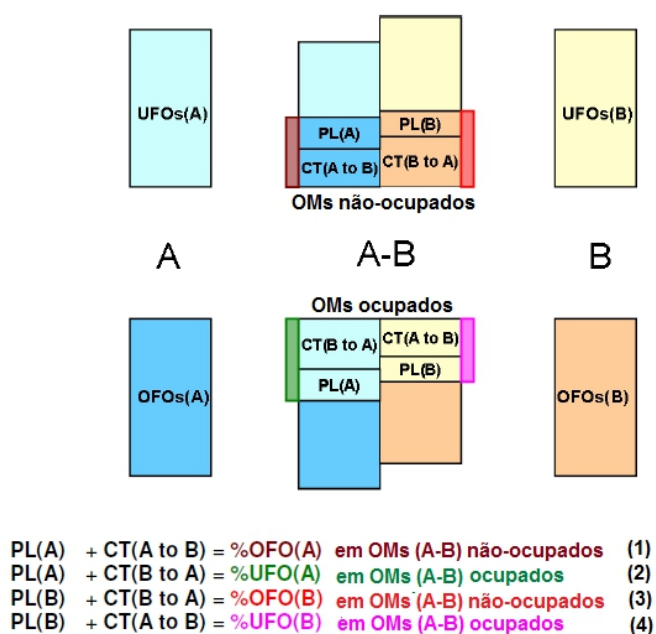


Figura 3.4 – Composição dos orbitais moleculares (MO) em termos dos orbitais ocupados dos fragmentos (OFO) e orbitais não-ocupados dos fragmentos (UFOS). (Imagem adaptada da ref. [83]).

Temos que o termo de transferência de carga (CT) resulta da interação entre os orbitais ocupados, OFOs, de um fragmento (o qual será chamado de doador) com os orbitais desocupados, UFOs, do outro fragmento (o qual se denomina aceitador), enquanto o termo de polarização (*PL*) é resultado da interação entre os OFOS dos fragmentos com os UFOs. Para obter-se a carga líquida transferida basta subtrair as linhas (1) e (2) mostradas na figura 3.4, enquanto o termo de polarização pode ser obtido subtraindo as linhas (2) e (3). Em caso de orbitais duplamente ocupados, o termo CT deve ser multiplicado por 2. A fração de carga transferida será expressa em termos da carga elétrica fundamental.

## 4 SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE ANCORAGEM DE FULERENO EM COPOLÍMERO ATRAVÉS DE ÁTOMOS PONTE DE SILÍCIO

### 4.1 MOTIVAÇÃO

Um dos principais pontos para um bom desempenho e eficiência de conversão de energia ótica em elétrica em células solares orgânicas está relacionado com a morfologia da camada ativa e sua influência na dissociação eficiente de éxcitons nas interfaces.

Como já se sabe uma das configurações mais eficientes de OPVs são os dispositivos baseados em interfaces doador/aceitador de cargas. Como visto anteriormente pouco se sabe sobre os processos físicos que levam a uma eficiente dissociação dos éxcitons na interface polímero(doador)/fulereno(aceitador). Alguns estudos propõem a existência de dipolos formados em interfaces doador/aceitador que criam uma barreira eletrostática capaz de auxiliar na dissociação dos pares, como o Modelo de Arkhipov [26]. Alguns dos aspectos considerados neste mecanismo de dissociação são as sobreposições das funções de onda das moléculas aceitadora e doadora, formando estados eletrônicos situados energeticamente dentro do “*gap*” destes materiais e levando a transferências parciais de carga que podem gerar tais dipolos.

Para dispositivos à base destes materiais doador/aceitador é fundamental para a eficiência possuir maiores áreas de contato, obtendo assim mais centros de dissociação de pares elétron-buraco. Isto é obtido, principalmente, em dispositivos do tipo heterojunção de volume e é necessário obter uma morfologia que evite a degradação, e que proporcione uma segregação de fase dos materiais que compõem a camada ativa do dispositivo, o que ocorre geralmente quando se tem polímeros como doador e fulerenos como aceitador.

Em recente trabalho [15], foram confeccionados dispositivos de heterojunção de volume à base do polímero *PSiF – DBT* (material doador) e do derivado de fulereno *PC71BM* (material aceitador). Foi observado um fenômeno que pode evitar a segregação de fase entre o doador e o aceitador na camada ativa. Esse fenômeno

seria a formação da ligação de uma porcentagem dos fulerenos, *PC71BM*, na cadeia polimérica de *PSiF*, por tratamento térmico. Esta ligação foi observada por espectros de *XPS* (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*), que mostraram sinais da ligação Si-O, na camada ativa do dispositivo. Esta ligação ocorreria após o rompimento da ligação do silício com um dos grupos laterais, alquilas, no polímero e após o rompimento da ligação entre o oxigênio e o grupo metil no fulereno, como ilustra a Figura 4.1. Tal estrutura de ligação foi chamada de ancoragem do fulereno em copolímero.

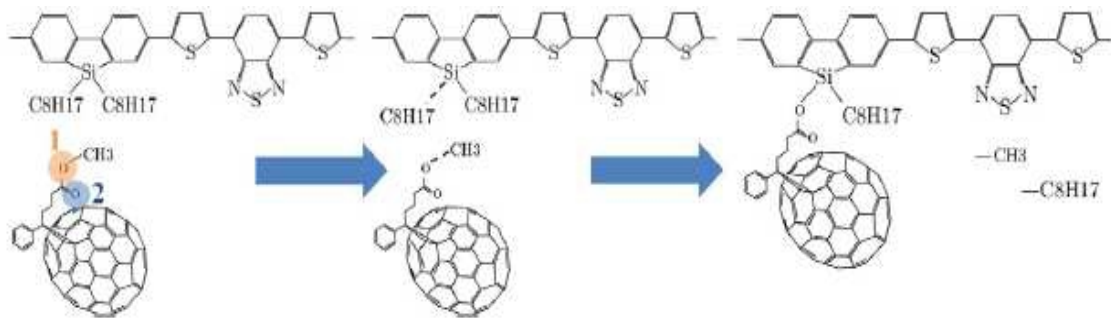


Figura 4.1 – Representação esquemática do processo proposto na referência [15] para o sistema de ancoragem do *PC71BM* no *PSiF* – *DBT*. (Imagem retirada da ref. [15])

Nesta primeira etapa do trabalho busca-se um melhor entendimento do sistema *PSiF/PC71BM* através de cálculos de estrutura eletrônica dos materiais. Iremos apresentar os resultados obtidos das simulações para o sistema formado pela ancoragem do copolímero *PSiF* – *DBT* com o derivado do fulereno  $C_{70}$ , o *PC71BM* e compará-los com os resultados obtidos para o complexo *PSiF:PC71BM*, sistema formado pelos dois materiais separados, interagindo a uma certa distância de separação. As estruturas químicas dos materiais *PC71BM* e *PSiF:PC71BM* são mostradas na Figura 4.2.

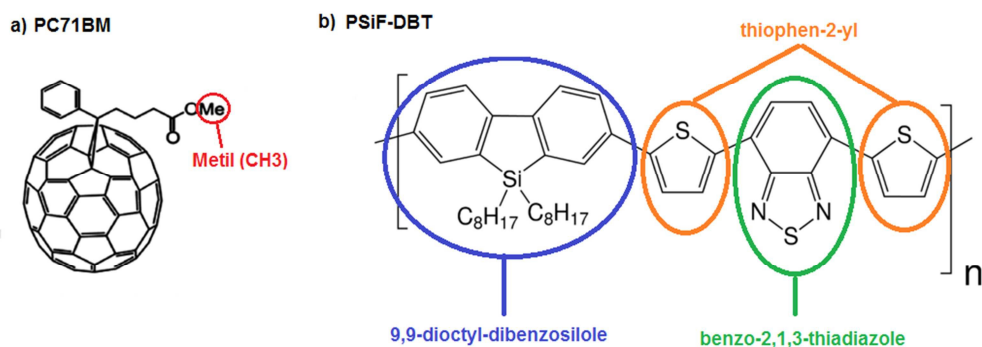


Figura 4.2 – Estrutura química do a) fulereno *PC71BM* e do b) copolímero *PSiF-DBT*, com seus grupos funcionais destacados.



## 4.2 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

O primeiro passo desta etapa do trabalho foi a construção e a otimização das moléculas doadora e aceitadora isoladas, como podemos ver as estruturas otimizadas na Figura 4.3. Foi construída a estrutura do fulereno, o *PC71BM* e do monômero e um pentâmero (5 unidades de repetição) do copolímero *PSiF – DBT*. Todas as estruturas foram otimizadas utilizando o método semi-empírico PM3, visando diminuir o custo computacional.

Após obter a geometria otimizada foram realizadas cálculos de energia *single point*, através do método DFT (*Density Functional Theory*), destas estruturas. Esses cálculos fornecem a estrutura eletrônica das moléculas isoladas que formam a estrutura ancorada. O conjunto de funções de base utilizados nestes cálculos foram o 3-21g(d,p) com duas funções de polarização e o funcional utilizado foi o funcional híbrido B3LYP. Esta escolha do conjunto base-funcional foi baseada em estudos preliminares realizados com este método para os mesmos materiais deste trabalho [15], que obtiveram resultados satisfatórios entre as simulações e dados experimentais de propriedades intrínsecas destes materiais, como valores de energia do Gap e do HOMO do material.

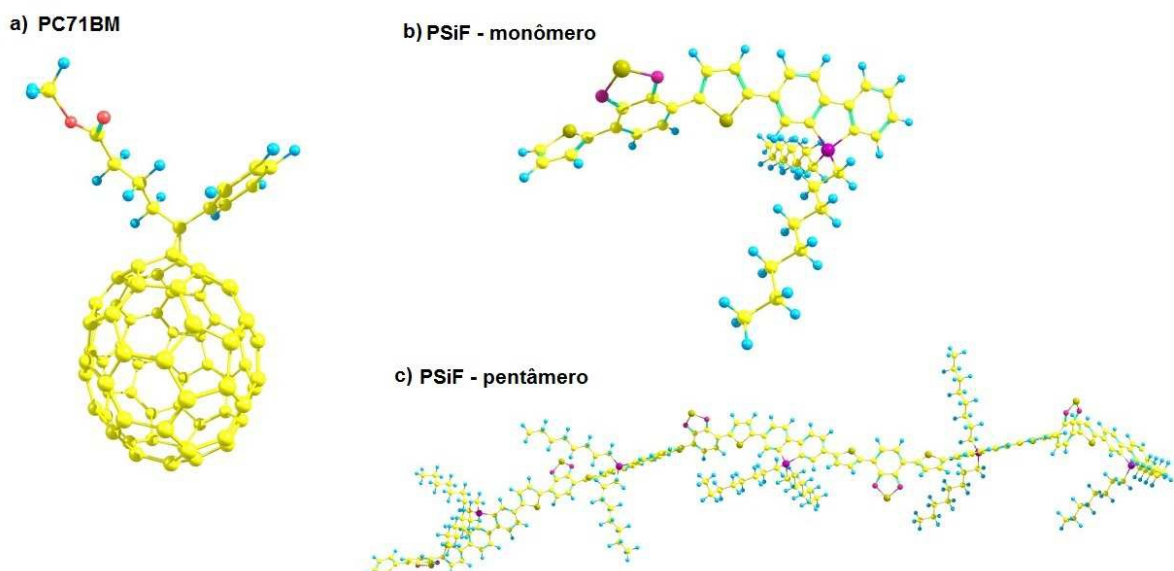


Figura 4.3 – Imagem das estruturas otimizadas com PM3 do a) fulereno PC71BM, b) monômero do copolímero PSiF-DBT e c) pentâmero do copolímero PSiF-DBT.

Com as estruturas das moléculas isoladas otimizadas, deu-se início a segunda etapa, que consistiu no estudo da estrutura eletrônica da ancoragem proposta na Figura 4.4. Foram construídas duas estruturas de ancoragem: do *PC71BM* com o monômero de *PSiF – DBT* e do *PC71BM* com o pentâmero (5 unidades) de *PSiF – DBT*, neste segundo caso o derivado de fulereno (*PC71BM*) foi ancorado na unidade central do *9,9-dioctyl-dibenzosilole* do copolímero *PSiF – DBT*. Estas estruturas foram otimizadas com o método PM3 e realizados cálculos de energia *single point*, pelo método DFT, com o mesmo conjunto base/funcional (3-21g(d,p)/B3LYP) para as duas estruturas.

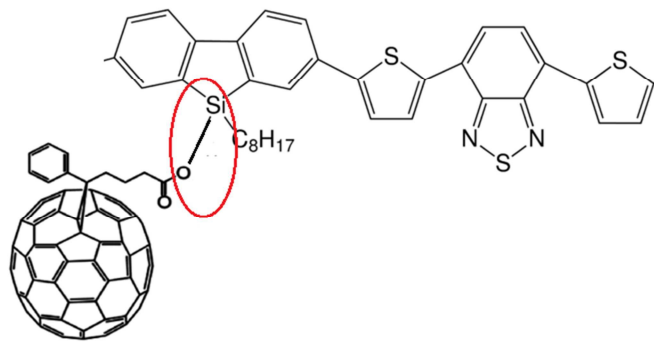


Figura 4.4 – Esquema representativo da estrutura ancorada do *PC71BM* com o *PSiF-DBT*.

A terceira etapa de estudo deste sistema consistiu em analisar a interação da molécula de *PC71BM* com o pentâmero de *PSiF – DBT*, não ancorados, separados a uma distância fixa de 4,0 Å (angstroms). Essa distância é referenciada a partir do átomo de silício (Si) da unidade central de *9,9-dioctyl-dibenzosilole*, do *PSiF – DBT*, até o átomo de Oxigênio (O) ligado ao *Metil* do fulereno *PC71BM*, como podemos ver na Figura 4.5.

Foram feitos cálculos de energia *single point* para este complexo com os mesmos parâmetros computacionais ao utilizado anteriormente para o sistema ancorado (método DFT com base 3-21g(d,p) e funcional B3LYP).

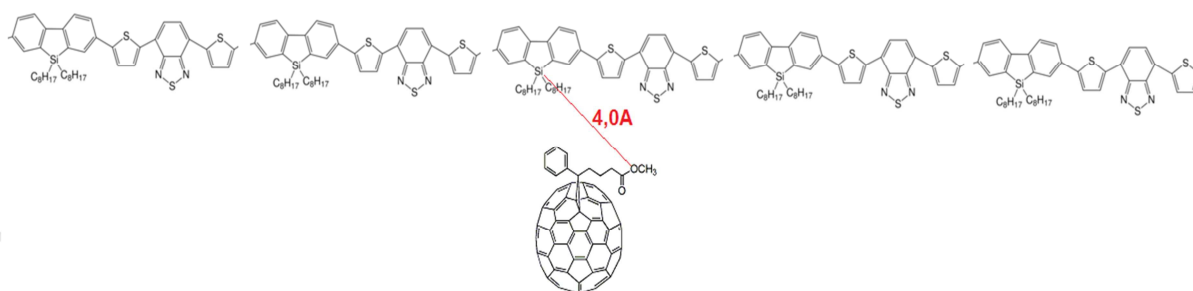


Figura 4.5 - Representação do complexo formado pelo fulereno PC71BM e o copolímero PSiF-DBT (com 5 unidades de repetição).

Foram também realizados cálculos da variação de energia do sistema quando o comprimento de ligação de uma das alquilas, ( $C_8H_{17}$ ), ligadas ao átomo de silício (Si) central do *PSiF* varia de  $1,0\text{\AA}$  até  $7,0\text{\AA}$ . Esses cálculos foram realizados mantendo nas imediações da região central do *PSiF* uma molécula de *PC71BM*, com estrutura otimizada, mas com diferentes comprimentos de ligação entre o oxigênio e o grupo Metil, sendo eles:  $1,41\text{\AA}$  (comprimento da estrutura otimizada) para  $1,8\text{\AA}$ ,  $2,2\text{\AA}$  e  $2,6\text{\AA}$ . Essas simulações foram denominadas de scan de energia e as estruturas resultantes de: A1, A2, A3 e A4 respectivamente. Onde A1( $1,41\text{\AA}$ ), A2( $1,8\text{\AA}$ ), A3( $2,2\text{\AA}$ ) e A4( $2,6\text{\AA}$ ). Para estes cálculos de scan de energia foram utilizados o mesmo conjunto de funções de base 3-21g(d,p) e utilizamos os funcionais B3LYP e CAM-B3LYP [84]. Este segundo funcional possui uma melhor descrição para interações de longa distância.

Todos os cálculos DFT foram realizados utilizando os pacotes *Gaussian03* e *Gaussian09* [85, 86]. O tratamento e geração das imagens dos orbitais de fronteira foram obtidos através do pacote ChemCraft [87]. Para as estruturas ancoradas da segunda etapa (*PC71BM/PSiF – Monomero* e *PC71BM/PSiF – Pentamero*), assim como para a estrutura do complexo da terceira etapa (*PC71BM:PSiF (4,0\AA)*) foram realizadas a análise de decomposição de cargas (CDA), pelo método proposto por Frenking [83], bem como a análise da composição dos orbitais, ambos obtidos através do pacote AOMix [88].

### 4.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A tabela 4.1 mostra os valores das energias dos orbitais de fronteira, *HOMO* e *LUMO*, e do *gap* de energia para os materiais aceitador (*PC71BM*), doador (*PSiF – DBT*), e das estruturas ancoradas do *PC71BM* com o monômero e pentâmero do *PSiF – DBT*.

Tabela 4.1 –Valores de energia dos orbitais HOMO e LUMO e do GAP de energia obtidos nos cálculos *single point* das estruturas isoladas do fulereno *PC71BM* e do *PSiF – DBT* com 1 e 5 unidades, assim como as respectivas estruturas ancoradas destes materiais. Os valores mostrados nesta tabela foram obtidos das simulações usando o conjunto 3-21g(d,p)/B3LYP.

<b>Estrutura</b>	<b>HOMO (eV)</b>	<b>LUMO (eV)</b>	<b>GAP (eV)</b>
<b>PC71BM</b>	-6,047	-3,381	2,666
<b>PSiF-DBT (monômero)</b>	-5,500	-2.890	2,610
<b>PSiF-DBT (pentâmero)</b>	-5,250	-2,918	2,578
<b>PC71BM / PSiF-DBT (monômero)</b>	-5,527	-3,409	2,118
<b>PC71BM / PSiF-DBT (pentâmero)</b>	-5,160	-3,413	1,746

Dos resultados mostrados na tabela 4.1 observa-se que os valores dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) das estruturas ancoradas são próximos dos valores do HOMO do copolímero *PSiF – DBT* e do LUMO do *PC71BM*, respectivamente. Esse resultado é um indício de que há pouca sobreposição das funções de onda na formação dos orbitais de fronteira dos dois materiais, quando ocorre a ligação química entre o fulereno e o polímero. Tal aspecto fica claro ao se

observar a distribuição espacial destes orbitais para a estrutura da ancoragem do *PC71BM* com o pentâmero de *PSiF – DBT*, como podemos ver na Figura 4.6.

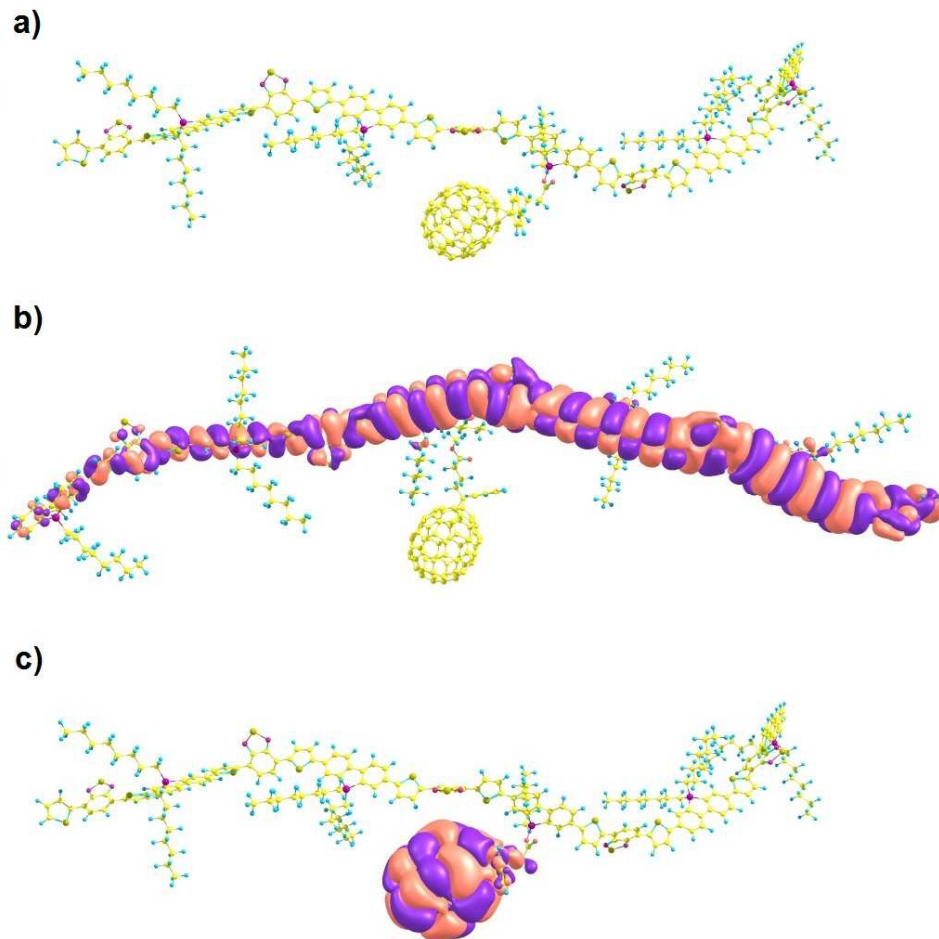


Figura 4.6 – a) Estrutura do fulereno *PC71BM* ancorado no centro do pentâmero de *PSiF – DBT* e os orbitais de fronteira desta estrutura b) HOMO e c) LUMO. (isovalor 0,001).

Da análise da composição dos orbitais de fronteira, verificou-se que o HOMO da estrutura ancorada é formado por 99,97% de funções de onda centradas na cadeia do polímero e apenas 0,03% de funções de onda provenientes da parte do fulereno. Para a composição do LUMO da estrutura ancorada, têm-se 100% das funções de onda provenientes do fulereno. Este resultado é importante para evidenciar que, neste caso, os orbitais de fronteira envolvidos na excitação ótica possuem propriedades eletrônicas, no estado fundamental, independentes entre si. Isto é um fato importante para o uso destes materiais nos dispositivos fotovoltaicos [84]. Devido à separação espacial entre *HOMO* e *LUMO* é possível diminuir a

energia de ligação do par elétron-buraco, o que ajuda na dissociação. Isso ocorre porque a pequena sobreposição espacial entre os estados eletrônicos do elétron e do buraco, excitados por uma transição HOMO-LUMO baixa, que faz com que a separação inicial do éxciton germinado seja aumentada, diminuindo sua energia de ligação.

Outro parâmetro importante a ser analisado neste estudo são os valores obtidos para o dipolo das estruturas, que estão listados na Tabela 4.2. Na estrutura ancorada temos o fulereno *PC71BM* ligado ao copolímero *PSiF* através de uma ligação química, o que produz uma transferência de carga intermolecular que juntamente com a interação dos dipolos permanentes do fulereno e do copolímero, listados na Tabela 4.2, geram um dipolo que aponta do aceitador (fulereno) para o doador (copolímero), direção  $u$  (que neste caso é a direção  $z$ ), pela convenção física (negativo para positivo), como podemos observar na Figura 4.7.

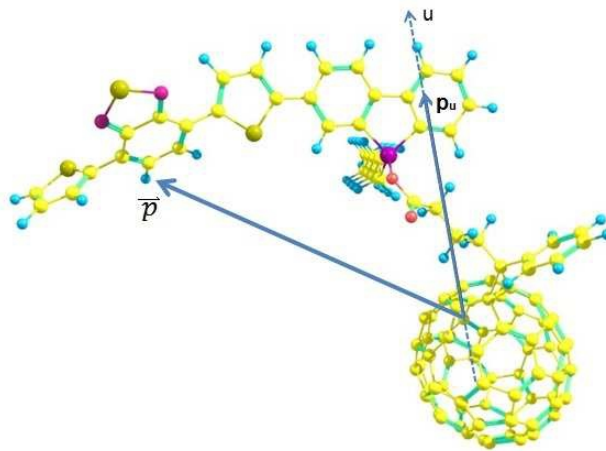


Figura 4.7 – Momento de dipolo obtido através de cálculo DFT com 3-21g(d,p)/B3LYP, para estrutura ancorada do *PC71BM* com o *PSiF – DBT*.

Segundo o modelo de Arkhipov [26], os dipolos apontados a partir do aceitador para o doador criam uma barreira de potencial que confina o buraco na cadeia polimérica, próximo à interface com o fulereno. Tais dipolos são fundamentais, nesse modelo, para a dissociação dos éxcitons nas interfaces e para impedir a recombinação dos pares germinados. Sendo assim, a ocorrência de tal

característica neste sistema, é um bom aspecto relacionado a fenômenos ligados a eficiência nos dispositivos, como uma possível melhora na dissociação dos éxcitons.

Tabela 4.2 – Valores para os momentos de dipolo elétrico e de sua componente na direção  $u$ , para as moléculas doadora e aceitadora, *PC71BM* e *PSiF*, respectivamente, e para as estruturas ancoradas do *PC71BM* com o monômero e pentâmero de *PSiF – DBT*. Resultados obtidos pelo método DFT com base 3-21g(d,p) e funcional B3LYP.

	<b>PC71BM</b>	<b>PSiF-DBT (monômero)</b>	<b>PSiF-DBT (pentâmero)</b>	<b>PC71BM / PSiF (monômero)</b>	<b>PC71BM / PSiF (pentâmero)</b>
$\vec{P}$	4,1755 D	1,2310 D	2,7115 D	5,2599 D	3,0488 D
$P_u$	-	-	-	- 4,5352 D	- 2.8367 D

A transferência de carga interna entre os fragmentos (copolímero e fulereno), calculada pelo método CDA [83] foi de 0.675  $e$  do polímero para o fulereno e retrodoação de 0.325  $e$  do fulereno para o polímero. Estes valores estão ligados às propriedades dos átomos que fazem a ligação química. Nesse caso como as eletronegatividades dos átomos são diferentes, isto faz com que a nuvem eletrônica esteja mais perto do átomo mais eletronegativo, fazendo assim com que uma carga transferida seja maior que a outra, fazendo com que o fulereno fique carregado negativamente e o polímero positivamente, surgindo assim uma polarização na interface podendo assim contribuir na formação de um dipolo com orientação na direção  $u$ .

Com os resultados alcançados para a estrutura ancorada *PC71BM/PSiF – DBT* foi feita uma análise comparativa com as propriedades obtidas para o complexo formado pelo *PC71BM* com o *PSiF – DBT*, sem a formação de uma ligação química como mostrado anteriormente na Figura 4.5. Observaram-se muitas semelhanças no comportamento dos dois sistemas, mas também alguns detalhes diferentes que podem influenciar suas características fotovoltaicas quando utilizados num dispositivo. Utilizamos esta configuração específica, do grupo funcional do fulereno orientado na direção da cadeia do polímero, por dois motivos:

1. Esta estrutura seria a mais semelhante à estrutura ancorada para permitir uma comparação;
2. Em trabalho realizado por Marchiori e Koehler [90], simulando um polímero de *P3HT* e o fulereno *PCBM*, interagindo a uma certa distância de separação, os menores mínimos de energia ocorrem quando o grupo funcional do *PCBM* está orientado na direção da cadeia.

Primeiramente, o complexo formado com o *PC71BM* e o pentâmero de *PSiF – DBT* apresenta o mesmo comportamento para os orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, com a análise dos orbitais revelando que 100% do HOMO do complexo é formado pelas funções de onda dos orbitais ocupados do copolímero e 100% do LUMO pelas funções de onda dos orbitais desocupados do fulereno. Neste caso os orbitais de fronteira também possuem propriedades eletrônicas independentes entre si, no estado fundamental, como pode-se observar na Figura 4.8.

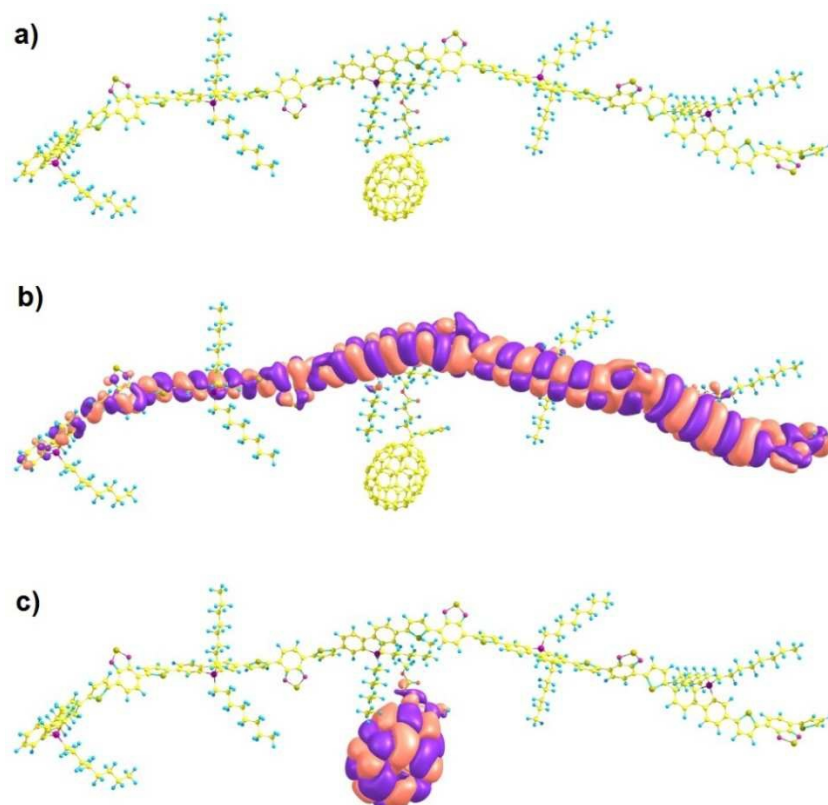


Figura 4.8 - a) Estrutura do complexo formado pelo fulereno *PC71BM* com o pentâmero de *PSiF – DBT* e os orbitais de fronteira desta estrutura b) HOMO e c) LUMO. (isovalor 0,001).



Também foi observada a formação de um momento de dipolo resultante, possivelmente originado da soma vetorial do dipolo intrínseco dos materiais doador e aceitador com um possível dipolo devido à transferência parcial de carga ocorrida no estado fundamental nessa interface. Assim esse dipolo seria formado pelo rearranjo das cargas devido às interações entre as nuvens eletrônicas desses materiais. Mas a diferença neste caso, em relação ao sistema ancorado é que a componente **u** do momento de dipolo (direção no sentido vertical entre o fulereno e o copolímero), que neste caso também é a direção z, é menor que a da estrutura ancorada e não é a componente majoritária, como vemos na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Valores para o momento de dipolo elétrico e de suas componentes para o complexo formado pelo fulereno *PC71BM* e o pentâmero de *PSiF – DBT*. Resultados obtidos pelo método DFT com base 3-21g(d,p) e funcional B3LYP.

Dipolo	$\vec{P}$	$P_z$	$P_y$	$P_x$
<b>Complexo PC71BM:PSiF</b>	4,8452 D	<b>-1,6923 D</b>	-4,0973 D	-1,9556 D

Através do método CDA [83] foi quantificada a transferência de carga no estado fundamental entre as moléculas que formam o complexo *PC71BM:PSiF*. Isto é feito analisando a contribuição de orbitais ocupados e desocupados das moléculas na formação do HOMO do complexo. Para este sistema obtivemos uma transferência de 0.043 *e*, obtidos através dos cálculos com 3-21g(d,p)/B3LYP. Com a transferência de carga surge uma carga parcial nas moléculas. A molécula aceitadora adquire uma carga parcial negativa enquanto a molécula doadora adquire uma carga parcial positiva. A polarização obtida nesse sistema é menor que a obtida quando o fulereno está ancorado. Com menor transferência no estado fundamental e menor polarização, a componente **u** do dipolo neste sistema é menor.

Com uma magnitude de dipolo menor na direção **u** e considerando o fato de no caso do complexo não termos uma ligação química covalente como no sistema com *PC71BM* ancorado no *PSiF – DBT*, que pode afetar na transferência de carga, estes aspectos podem diminuir a eficiência da dissociação de pares, assistida por dipolo no complexo em relação ao sistema ancorado.

Da análise da densidade de estados (DOS), mostrada na Figura 4.9, observa-se que, para ambos os sistemas, que a interação entre os orbitais da parte doadora (copolímero) e a da parte aceitadora (fulereno) leva a formação de estados eletrônicos que estão energeticamente situados dentro do gap das moléculas isoladas, como é ilustrado na Figura 4.10. Mas vemos que no complexo o DOS se aproxima mais da soma entre os DOS do polímero e do fulereno.

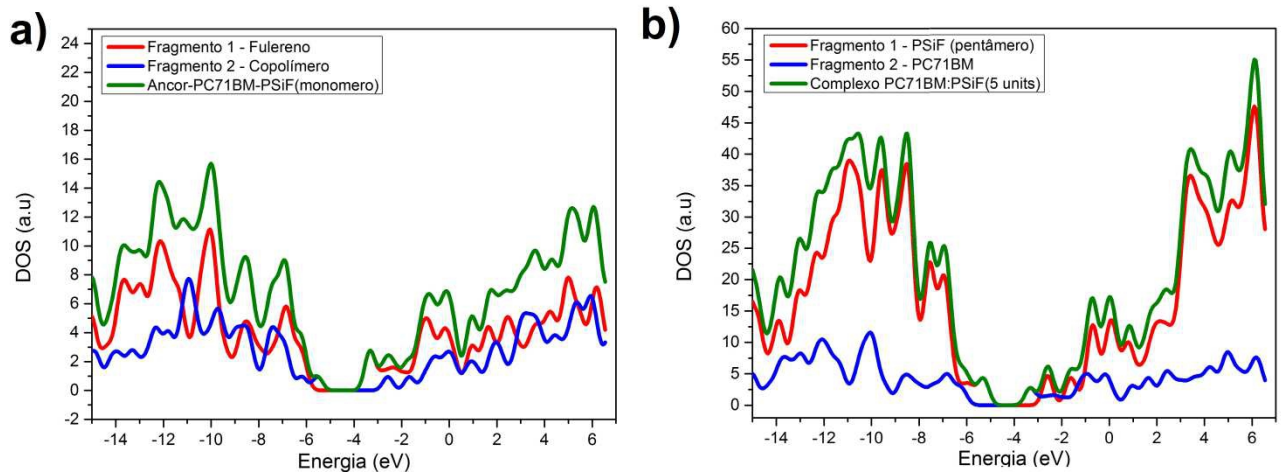


Figura 4.9 – Densidades de estados a) da ancoragem do *PC71BM* no monômero de *PSiF* e b) do complexo formado pelo *PC71BM* com o pentâmero de *PSiF*.

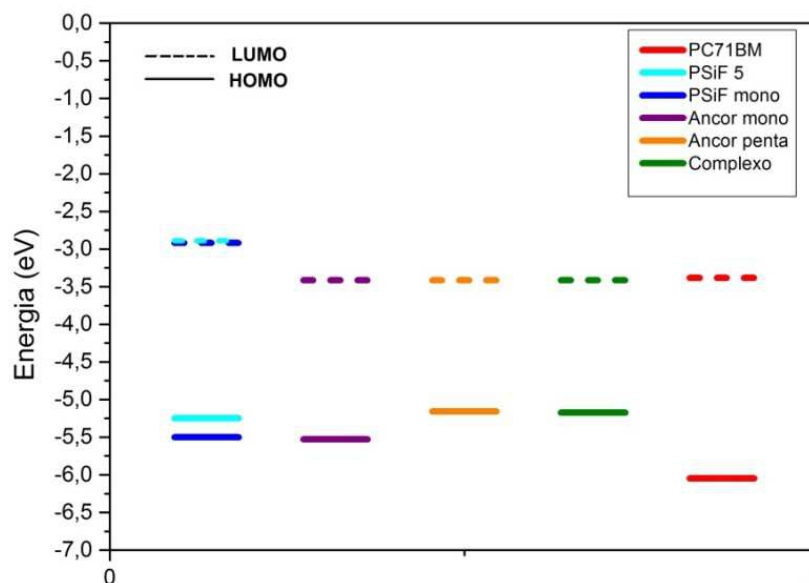


Figura 4.10 – Níveis de energia para as estruturas ancoradas do *PC71BM* com o monômero e pentâmero de *PSiF* – *DBT* e para o complexo formado pelo *PC71BM* com pentâmero de *PSiF*, bem como os níveis para as moléculas isoladas.

Vê-se mais claramente que o LUMO da estrutura ancorada e do complexo está situado energeticamente dentro do gap do copolímero e o HOMO situado dentro do gap do fulereno.

Dos resultados dos cálculos de variação de energia para o estiramento da ligação Si-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> do pentâmero de *PSiF*, na presença do fulereno *PC71BM* com diferentes comprimentos de ligação O-CH<sub>3</sub> como mostra a Figura 4.11 e a Figura 4.12 mostra os gráficos da variação da energia com a distância, enquanto a Tabela 4.4 mostra a altura do poço (energia de ligação) e a energia total no ponto de mínimo.

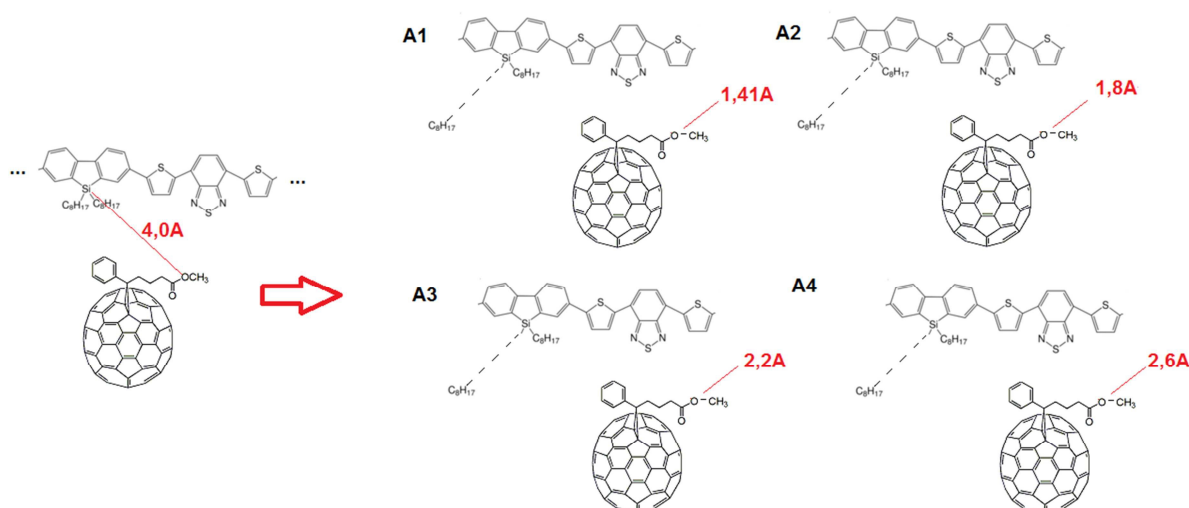
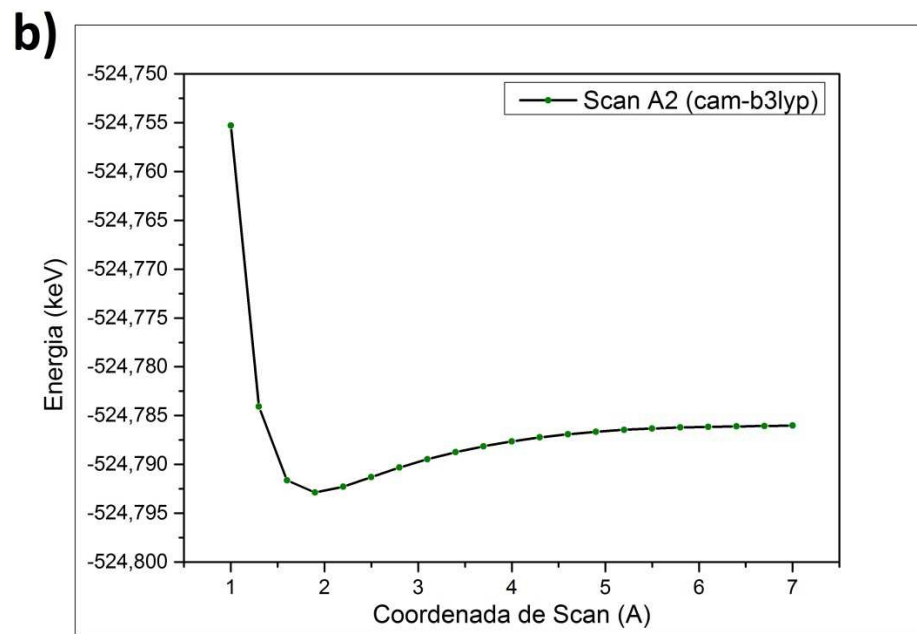
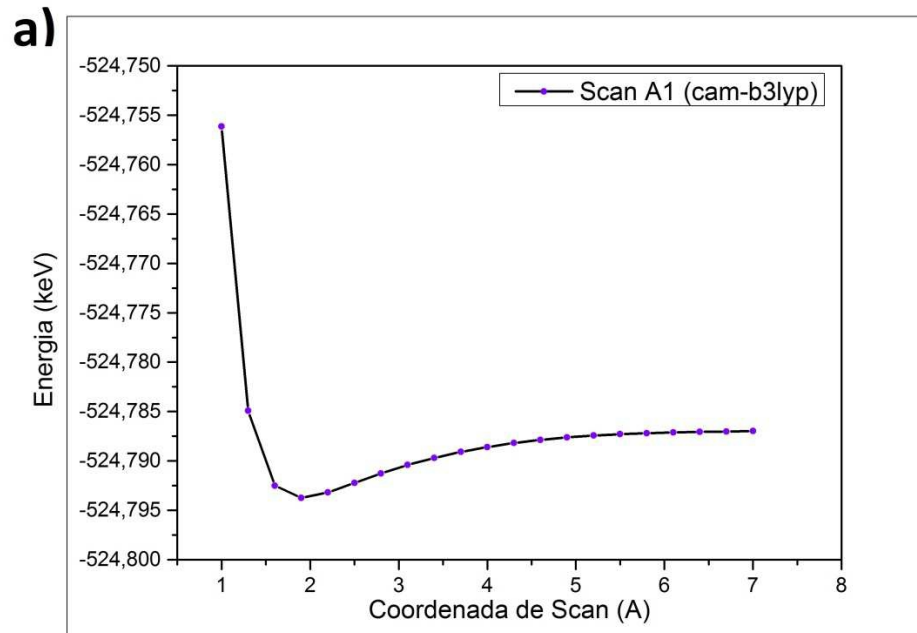


Figura 4.11 – Esquema representativo das estruturas nas quais foram realizados cálculos de scan de energia para a ligação Si-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> do copolímero *PSiF* na presença do fulereno *PC71BM*.

Tabela 4.4 – Valores de energia do ponto de mínimo e da altura da curva de energia obtida dos cálculos de scan do estiramento da ligação Si-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> do *PSiF*. Cálculos realizados com 3-21g(d,p)/B3LYP.

	Comprimento da ligação O-Metil	Energia do ponto mínimo (eV)	Altura do poço (eV)
A1	1,41 Å	- 524793,7	6,7613
A2	1,80 Å	- 524792,8	6,8376
A3	2,2 Å	- 524790,7	6,8887
A4	2,6 Å	-524788,1	6,8863

São mostrados os resultados para o funcional CAM-B3LYP devido às correções para interações de longo alcance que este funcional proporciona. Vê-se pelo comportamento dos gráficos na Figura 4.12 e dos valores da Tabela 4.4 que houve um aumento da energia do ponto de mínimo e da altura do poço de potencial, que está ligado com a energia de dissociação da ligação Si-C8H17.



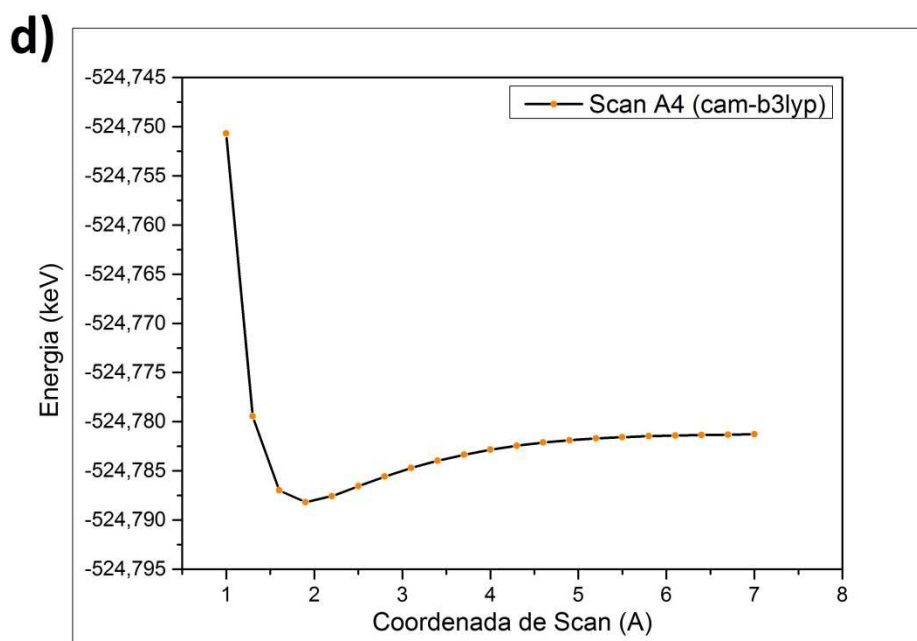
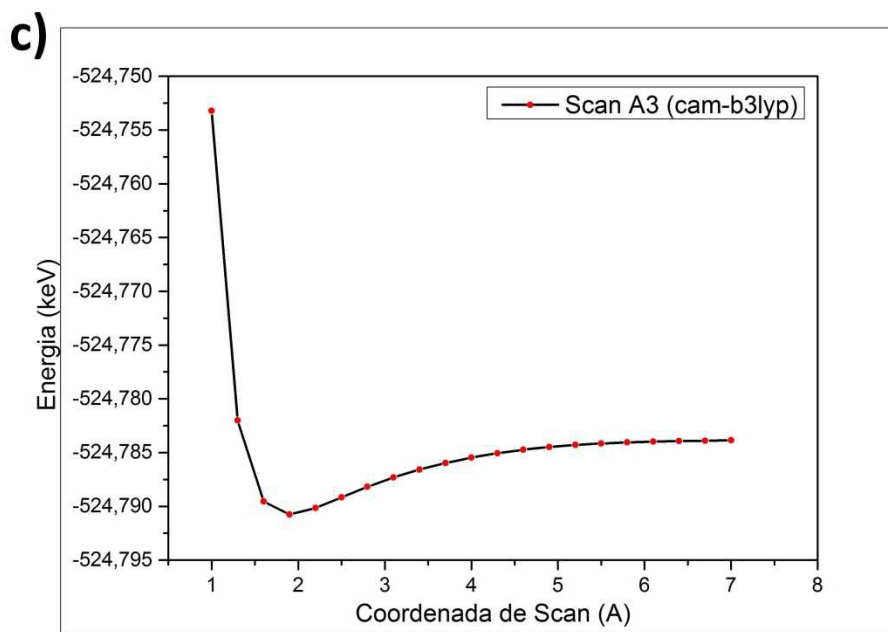


Figura 4.12 – Gráficos dos cálculos de scan da ligação Si-C8H17 do *PSiF* na presença do *PC71BM* com a ligação O-CH3 com os valores de comprimento 1.41 (A1), 1.8 (A2), 2.2 (A3) e 2.6 Å (A4). Conjunto base/funcional utilizado foi 3-21g(d,p)/CAM-B3LYP

Tal comportamento é devido ao aumento da energia total do sistema ao se estirar a ligação O-CH3 do fulereno. Isto foi evidenciado na comparação com os cálculos de energia *single-point* do fulereno com esta ligação O-CH3 com os comprimentos de ligação 1.41 Å, 1.8 Å, 2.2 Å e 2.6 Å na presença do *PSiF* – *DBT* com a ligação Si-alkila, no seu comprimento de ligação otimizado (1.70 Å). Através

destes cálculos procurava-se uma indicação para o sentido do mecanismo do processo de ancoragem, mas devido à diferença de energia total entre os sistemas (A1, A2, A3 e A4) nos cálculos de *scan* e *single-point* serem muito próximas pode-se dizer apenas que provavelmente não é a quebra da ligação O-Metil, do fulereno *PC71BM*, que induz a ancoragem deste sistema, como podemos ver na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Diferenças dos valores de energia total entre o sistema A1 e os sistemas A2, A3 e A4 para os cálculos de *scan* de energia e cálculos *single-point*.

Diferença entre os sistemas	Diferença de energia (cálculo <i>single-point</i> ) (eV)	Diferença de energia (cálculo <i>Scan</i> ) (eV)
A1-A2	0,87815	0,87788
A1-A3	2,99239	2,99188
A1-A4	5,57449	5,57387

Fazendo uma análise dos valores das cargas atômicas para as moléculas isoladas de *PC71BM* e *PSiF*, observa-se que os átomos que participam da ligação química que ocorre na ancoragem possuem cargas opostas, onde o Silício é o mais positivo no copolímero *PSiF* e o Oxigênio ligado ao Metil é um dos átomos mais negativos do fulereno *PC71BM*. Na Figura 4.13 estão ilustradas as referências para os átomos na molécula de *PC71BM*.

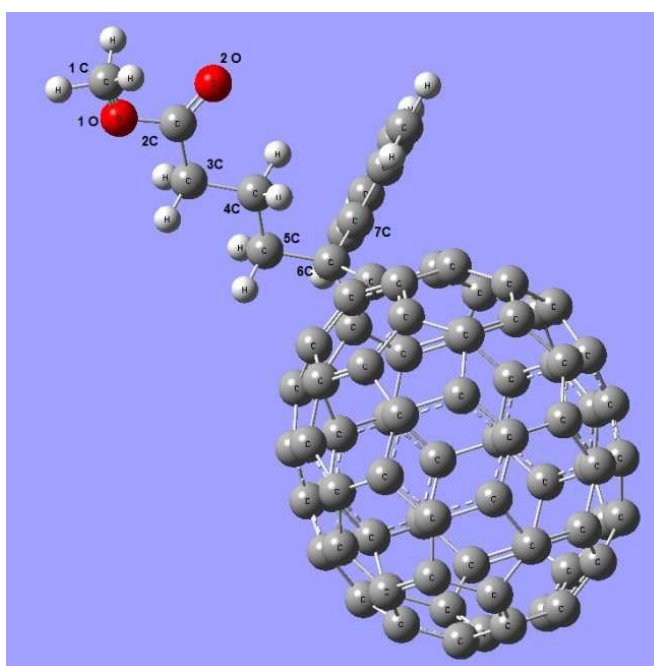


Figura 4.13 - Referência para os átomos do fulereno *PC71BM*.

As cargas foram analisadas em três formalismos diferentes, o de Mulliken, NBO (*Natural Bond Orbitals*) e o de Merz-Singh-Kollman (MK) [91, 92, 93]. Apenas os resultados para as cargas do átomo de Silício do *PSiF* e dos átomos mais negativos para o *PC71BM* estão apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 – Valores das cargas atômicas em fração de (*e*) para o átomo de Silício do *PSiF* e dos átomos mais negativos do *PC71BM*, nos três formalismo Mulliken, MK e NBO. Resultados obtidos dos cálculos com 3-21g(d,p)/B3LYP.

Átomo	Mulliken	MK	NBO
O1	-0,527	-0,425	-0,496
O2	-0,490	-0,534	-0,520
C3	-0,330	-0,787	-0,568
C7	0,005	-0,849	-0,012
Si	1,340	0,879	1,850

De acordo com os resultados obtidos no trabalho [15], os autores argumentam que a ancoragem do *PC71BM* no copolímero *PSiF* estaria ocorrendo com o advento do tratamento térmico no dispositivo, pois esse fator poderia quebrar a ligação Si-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> e O-CH<sub>3</sub>. Os valores das cargas mostrados na Tabela 4.6, podem indicar que, após esta quebra, os átomos de Silício e Oxigênio fiquem carregados com sinais contrários provocando uma atração eletrostática que favorece a ligação química entre eles. Na Figura 4.14 é mostrada por escala de cores a carga atômica do monômero de *PSiF – DBT* e do fulereno *PC71BM*, obtidas pelo formalismo de Mulliken. Fica visualmente claro que os átomos que participam da ligação na ancoragem do fulereno no polímero, possuem cargas opostas.

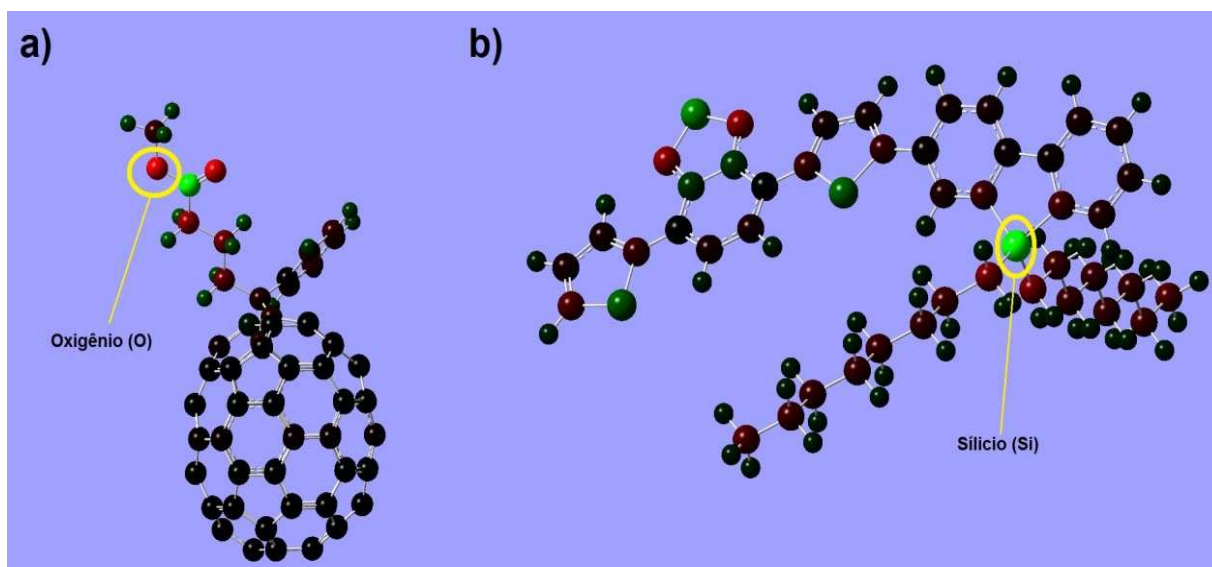


Figura 4.14 – Representação de cores das cargas atômicas, no formalismo de Mulliken para as moléculas de a) *PC71BM* e b) monômero de *PSiF*, onde os átomos mais negativos possuem coloração vermelha e os mais positivos coloração verde.

Foram realizados também cálculos de scan de energia das ligações dos átomos referenciados na Figura 4.13, do grupo funcional adicionado ao fulereno *C70* para sintetizar o *PC71BM*, para analisar suas energias de ligação. Observou-se que a ligação O-CH<sub>3</sub> é uma das ligações deste grupo funcional com menor energia de ligação do fulereno *PC71BM*, como podemos ver na Tabela 4.7 a seguir.

Tabela 4.7 – Valores de energia das ligações entre os átomos do grupo funcional do fulereno *PC71BM*, utilizando a referência da Figura 4.12.

Ligação	Energia de ligação (eV)
O1-C1	6,130
C2-O2	9,994
O1-C2	6,254
C2-C3	6,432
C3-C4	6,989
C4-C5	6,643
C5-C6	5,967
C6-Fulereno	4,466
C6-C7	6,612

Comparando as energias de ligação dos dois oxigênios presentes no fulereno, o oxigênio ligado ao grupo metil possui uma energia de quase 4 eV menor do que a energia de ligação do outro oxigênio com o carbono 2C do fulereno, isto é um indício de que o oxigênio que participa da ligação que ancora o *PC71BM* na cadeia polimérica de *PSiF – DBT* é o oxigênio que estava ligado ao grupo Metil (1O) e não o



oxigênio ligado através de uma ligação dupla com o carbono 2C do fulereno PC71BM (2O).

#### 4.4 CONCLUSÕES

Foi observado para o sistema do fulereno *PC71BM* ancorado no copolímero *PSiF – DBT* (ligados pelos átomos de oxigênio e silício) que os orbitais de fronteira possuem propriedades eletrônicas, no estado fundamental, independentes entre si, pois o *HOMO* está situado majoritariamente na cadeia polimérica e o *LUMO* situado totalmente no fulereno, consequência da pouca hibridização entre os orbitais de fronteira do polímero e do fulereno. Com os valores relativamente altos observados para a transferência de carga entre os fragmentos, que se deve ao fato de termos uma ligação covalente entre eles, foi observado que existe uma polarização na interface, onde o fulereno fica carregado negativamente e o copolímero fica positivamente carregado, isto ocorre devido à carga que os átomos de silício (Si) e oxigênio (O) adquirem ao fazer a ligação. E essa polarização forma um dipolo que aponta do fulereno para o polímero (do negativo para o positivo).

Além da possibilidade de evitar a segregação de fase que pode conduzir à degradação e redução do desempenho do dispositivo com o passar do tempo, foi mostrado que a estrutura ancorada do copolímero *PSiF – DBT* com o fulereno *PC71BM* possui um dipolo que aponta do *PC71BM* para o *PSiF – DBT*, e que de acordo com o modelo de Arkhipov é responsável pela dissociação dos éxcitons na interface. Para o complexo físico do *PSiF* com *PC71BM* (polímero e o fulereno separados interagindo a certa distância de separação) que é o mais próximo do que teríamos na célula de heterojunção de volume usual, foi observada uma transferência de carga entre os fragmentos bem menor que a estrutura ancorada, a polarização dos fragmentos também é menor nesse caso. Isso influencia na formação de uma componente menor de dipolo na interface polímero/fulereno. Isto poderia ser uma das razões da melhor eficiência observada nos dispositivos que apresentaram o sinal da ligação característica Si-O na espectroscopia de XPS, em relação as que não apresentaram os sinais da ancoragem.

Considerando as evidências experimentais de que o tratamento térmico seja responsável pela quebra da ligação Si-C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> e O-CH<sub>3</sub>, a análise das cargas atômicas dos átomos que participam da ligação de ancoragem mostram que o átomo de silício é o mais positivo no polímero e que o de oxigênio é um dos mais negativos no fulereno. Esse resultado seria um indício de que, após esta quebra de ligação os átomos de Silício e Oxigênio fiquem carregados com sinais contrários provocando uma atração eletrostática que favorece a ligação química entre eles.

## 5 ANÁLISE DA INFLUÊNCIA DOS ÁTOMOS PONTE NA ANCORAGEM FULERENO-POLÍMERO

### 5.1 MOTIVAÇÃO

No capítulo anterior buscou-se entender um pouco mais profundamente a estrutura eletrônica do sistema ancorado de *PC71BM* com o *PSiF – DBT* e compará-lo com o complexo formado pelas estruturas separadas. Foram observadas diferenças nos dipolos formados na interface nos dois casos, onde a estrutura ancorada apresentou um dipolo maior na direção do fulereno *PC71BM* com a cadeia polimérica de *PSiF – DBT*. Como este parâmetro pode ser importante para a dissociação de pares elétron-buraco nos dispositivos, nesta parte do trabalho os átomos de silício e oxigênio que fazem a ligação entre o polímero e o fulereno são trocados por outros átomos de suas respectivas famílias na tabela periódica, para preservar a relação de valência dos ligantes.

Trocamos o Silício (*Si*) por Carbono (*C*) e Germânio (*Ge*) e o Oxigênio por Enxofre (*S*) e Selênio (*Se*), para observar os efeitos das propriedades dos ligantes como, por exemplo, a eletronegatividade dos átomos e o raio atômico na composição dos orbitais de fronteira, energia da banda proibida e principalmente possíveis mudanças no comportamento do momento de dipolo elétrico. Na Figura 5.1 temos as estruturas químicas dos fulerenos e polímeros modificados, onde os átomos notados com as letras vermelhas são os átomos ponte.

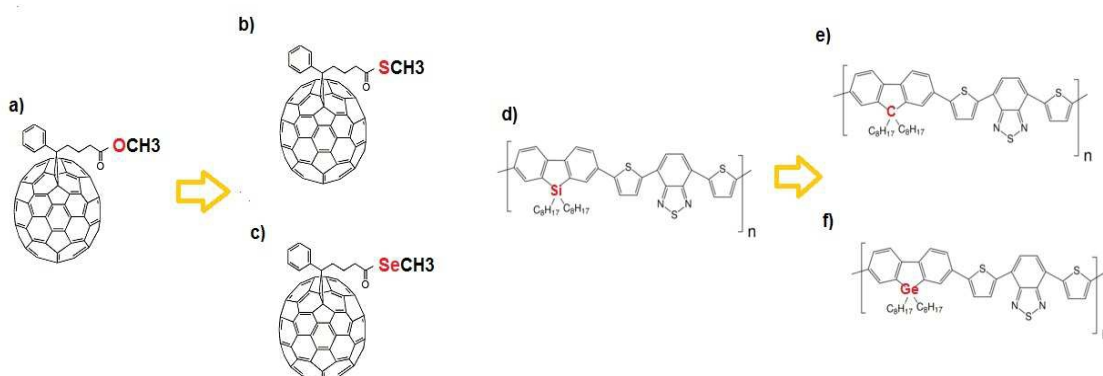


Figura 5.1 – Imagem ilustrativa das estruturas químicas do a) *PC71BM* dos fulerenos modificados b) com Enxofre (S) e c) Selênio (Se) e dos polímeros d) *PSiF – DBT* e e) *PFO – DBT* e do f) modificado com Germânio (Ge).

Como este sistema ancorado do fulereno *PC71BM* no *PSiF* assemelha-se estruturalmente com os sistemas *double-cables*, vistos no capítulo 2, foi realizada uma comparação entre a estrutura eletrônica do sistema do *PC71BM* ancorado no *PSiF – DBT*, descrito no capítulo anterior com um sistema “*double-cable*” descrito na literatura. Buscou-se então um sistema *double-cable* que utiliza substâncias químicas comumente utilizadas em dispositivos OPVS de estrutura de heterojunção de volume. No trabalho da referência [94], os pesquisadores construíram dispositivos com um *double-cable* formado pelo fulereno *PCBM* e o polímero *P3HT*, como mostra a Figura 5.2.

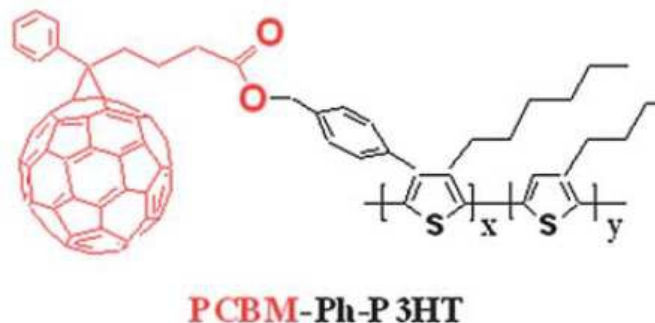


Figura 5.2 – Representação da estrutura química do *double-cable PCBM – Ph – P3HT* da referência [94].

De acordo com a literatura foi escolhida a menor relação de estequiometria para  $x$  e  $y$ . Esta relação é de  $x:y$  (1:4), esta escolha se dá para minimizar os custos computacionais.

## 5.2 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

O primeiro passo desta segunda etapa do trabalho foi a construção das estruturas das moléculas isoladas modificadas, as quais para os fulerenos denominamos de *PC71BM*, *PC71BM – mod(S)* e *PC71BM – mod(Se)* e os polímeros de *PSiF – DBT*, *PFO – DBT* e *PSiF – mod(Ge)*, ilustradas anteriormente na Figura 5.1. O polímero modificado com carbono é utilizado em dispositivos fotovoltaicos e é denominado de *PFO – DBT* [95]. Até onde verificamos o polímero com germânio ainda não foi sintetizado.

Posteriormente com as 6 estruturas das moléculas isoladas otimizadas foram construídas as estruturas ancoradas entre os polímeros (com 5 unidades de

repetição) e o fulerenos. Ou seja, foram construídas nove estruturas diferentes de ancoragens de fulereno em copolímero, como mostra a Figura 5.3 a seguir.

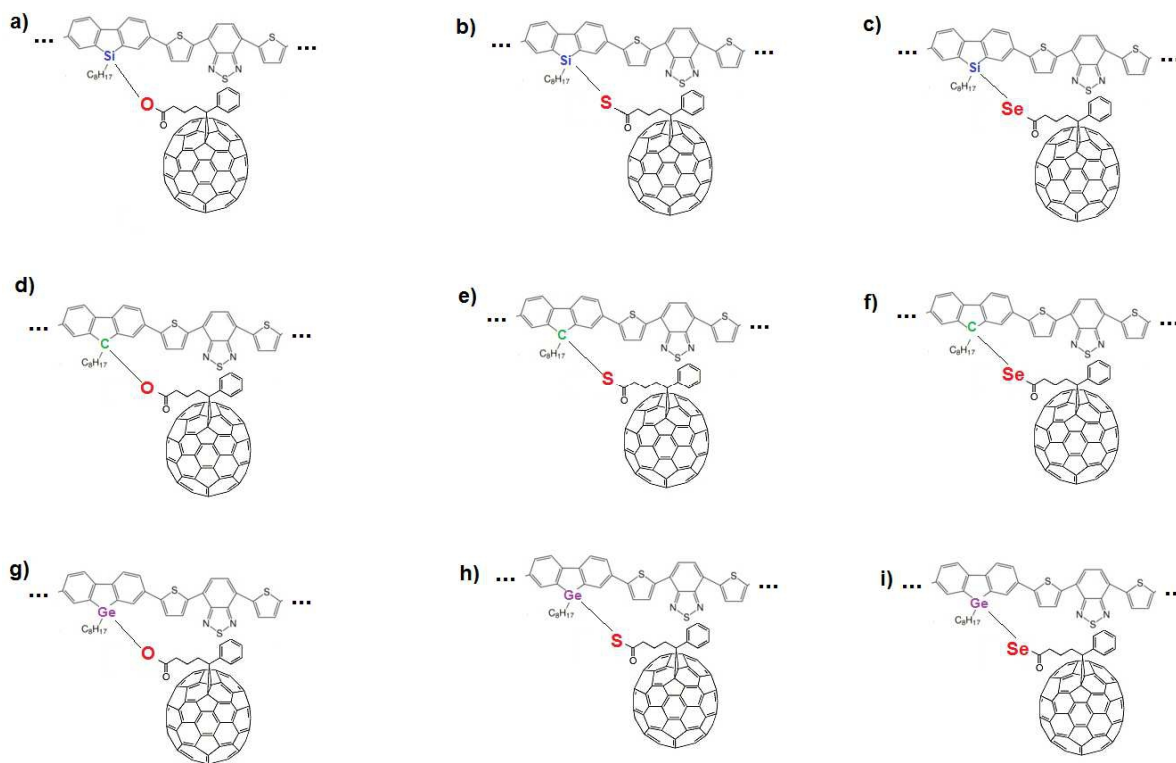


Figura 5.3 – Representação esquemática das ancoragens Polímero/Fulereno onde a) *PSiF/PC71BM* b) *PSiF/PC71BM-mod(S)* c) *PSiF/PC71BM-mod(Se)* d) *PFO/PC71BM* e) *PFO/PC71BM-mod(S)* f) *PFO/PC71BM-mod(Se)* g) *PSiF-mod(Ge)/PC71BM* h) *PSiF-mod(Ge)/PC71BM-mod(S)* e i) *PSiF-mod(Ge)/PC71BM-mod(Se)*.

Após a construção destas estruturas foram realizados os cálculos de otimização com o método semi-empírico PM3, visando diminuir o custo computacional. Com as nove estruturas otimizadas, representadas na figura 5.1, foram então realizados cálculos de energia *single point*, através do método DFT, para analisar o comportamento dos orbitais de fronteira, valor do *gap* de energia e do momento de dipolo elétrico.

O funcional utilizado foi o mesmo que o usado na primeira etapa do estudo, o B3LYP. Já o conjunto de funções de base escolhido foi modificado para o 6-31+g(d,p). Tal escolha de base foi devida à presença de átomos maiores nos nossos sistemas ancorados, como o Germânio (*Ge*) e o Selênio (*Se*). Para a descrição desses átomos é necessário um conjunto de funções de base maior e com a presença de funções difusas para os orbitais *s* e *p* dos átomos pesados (além da

função de polarização para os orbitais  $p$  e  $d$ , que também foi utilizada para os cálculos do capítulo anterior).

Para efeito de comparação também foram realizados os cálculos de energia *single point* para os materiais doadores (copolímeros) e os materiais aceitadores (fulerenos) que compõem a ancoragem, só que neste caso isolados (com todas as estruturas previamente otimizadas com PM3).

O segundo passo foi a realização de cálculos das propriedades eletrônicas do sistema *double-cable* formado por fulereno *PCBM* com o polímero *P3HT*, como mostrado na figura 5.1. Esta estrutura possui um átomo de oxigênio ligando o fulereno à cadeia polimérica (ao contrário dos primeiros *double-cables* que utilizavam carbonos saturados para ligar o material aceitador (fulereno) no material doador (polímero)). O dispositivo à base deste material reportou uma eficiência máxima de 3.40% [94], valor este superior aos encontrados para os primeiros *double-cables*. Para este estudo foram então construídas e otimizadas as estruturas do *double-cable* e posteriormente realizados cálculos de energia *single point*, pelo método DFT, com o conjunto 3-21g(d,p)/B3LYP como conjunto de base/funcional. Foram também realizados cálculos da análise de decomposição de carga, pelo método proposto por Frenking [78]. Esses resultados foram então comparados com os obtidos para o sistema ancorado *PSiF – DBT/PC71BM* do capítulo anterior.

Todos os cálculos DFT foram realizados utilizando o pacote *Gaussian03* [85], o tratamento e geração das imagens dos orbitais de fronteira foram obtidos através do pacote ChemCraft [87]. Para a análise de decomposição de cargas (CDA), bem como a análise da composição dos orbitais, ambos foram obtidos através do pacote AOmix [90].

### 5.3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Através dos cálculos de otimização de geometria das estruturas ancoradas ilustradas na Figura 5.3, foram obtidos os valores, mostrados na Tabela 5.1, para os comprimentos de ligação característicos entre os átomos pontes, aqueles que ligam o fulereno ao polímero.

Tabela 5.1 – Nossos valores obtidos por cálculos de otimização de geometria, através do método-semi empírico PM3, para os comprimentos de ligação dos átomos ponte nas ligações químicas, ilustrados na Figura 5.3, em comparação com os valores tabelados [95, 96].

<b>Tipo de ligação</b>	<b>Nossos valores (Å)</b>	<b>Valores tabelados (Å)</b>
<i>Si – O</i>	1,710	1,63 -1,69
<i>Si – S</i>	2,273	2,00 -2,15
<i>Si – Se</i>	2,396	2,20 -2,42
<i>C – O</i>	1,443	1,43
<i>C – S</i>	1,869	1,83
<i>C – Se</i>	1,956	1,97
<i>Ge – O</i>	1,812	1,70 -1,80
<i>Ge – S</i>	2,324	2,10 - 2,40
<i>Ge – Se</i>	2,418	2,35 - 2,50

Os valores obtidos nas simulações estão em boa concordância com os encontrados na literatura [95, 96]. Observa-se também que o comportamento crescente dos valores do comprimento de ligação química para os átomos ponte, segue a seguinte ordem,

$$Ge - Se > Si - Se > Ge - S > Si - S > C - Se > Ge - O > Si - O > C - O$$

Os comprimentos de ligações entre dois átomos estão atrelados aos valores dos raios covalentes dos dois átomos, sendo assim podemos observar comparando este comportamento com os valores para os raios covalentes (ligação simples) das referências [97, 98] que realmente os valores das ligações químicas seguem a soma dos raios covalentes dos átomos da ligação, mostrados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 - Valores dos raios covalentes para os átomos ponte das ligações das ancoragens [92, 98].

	<b>O</b>	<b>C</b>	<b>S</b>	<b>Si</b>	<b>Se</b>	<b>Ge</b>
<b>Raio covalente (pm)</b>	66	76	105	111	120	120

Isto pode ser importante também para a análise do momento de dipolo elétrico, pois um dos fatores que influenciam na formação do dipolo é a distância interatômica entre as cargas.

Dos cálculos de energia *single point* para as diferentes estruturas ancoradas, ilustradas na Figura 5.3, obtiveram-se os valores para a energia dos orbitais de fronteira, *HOMO* e *LUMO* e para o gap de energia, mostrados na Tabela 5.3 e os valores para as estruturas dos fulerenos e copolímeros isolados, da Figura 5.1, estão notados na Tabela 5.4.

Tabela 5.3 – Valores de energia do *HOMO*, *LUMO* e gap para as ancoragens polímero/fulereno da Figura 5.3. Valores obtidos pelo método DFT com B3LYP/6-31g+(d,p).

<b>Polímero/Fulereno</b>	<b>HOMO (eV)</b>	<b>LUMO (eV)</b>	<b>Gap (eV)</b>
PSiF/PC71BM	-5,227	-3,408	1,819
PSiF/PC71BM-mod(S)	-5,247	-3,391	1,856
PSiF/PC71BM-mod(Se)	-5,278	-3,423	1,555
PFO/PC71BM	-5,232	-3,480	1,751
PFO/PC71BM-mod(S)	-5,230	-3,427	1,803
PFO/PC71BM-mod(Se)	-5,230	-3,425	1,805
PSiF-mod(Ge)/PC71BM	-5,392	-3,420	1,972
PSiF-mod(Ge)/PC71BM-mod(S)	-5,400	-3,459	1,922
PSiF-mod(Ge)/PC71BM-mod(Se)	-5,399	-3,452	1,948



Tabela 5.4 - Valores de energia do *HOMO*, *LUMO* e gap para os fulerenos e polímeros isolados que compõe as estruturas ancoradas da figura 5.3. Valores obtidos pelo método DFT com B3LYP/6-31g+(d,p).

Estruturas isoladas	HOMO (eV)	LUMO (eV)	Gap (eV)
PC71BM	-6,019	-3,413	2,6052
PC71BM-mod(S)	-6,030	-3,425	2,6055
PC71BM-mod(Se)	-6,033	-3,426	2,6065
PSiF	-5,250	-2,918	2,3320
PFO	-5,233	-2,919	2,3140
PSiF-mod(Ge)	-5,344	-2,915	2,4291

Pode-se observar dos valores de energia dos orbitais de fronteira, *HOMO* e *LUMO*, dos materiais doadores (copolímeros) e dos aceptadores (fulerenos), que a mudança dos átomos ponte não alterou significativamente os valores destes orbitais, principalmente para os fulerenos. Comparando os valores das tabelas 5.3 e 5.4, observa-se também que para as estruturas ancoradas temos o *HOMO* basicamente no mesmo nível do *HOMO* dos materiais doadores e o comportamento se inverte para o caso do *LUMO* das estruturas ancoradas que são dados majoritariamente pelo *LUMO* dos materiais aceptadores. As Figuras 5.4, 5.5 e 5.6 ilustram este comportamento de forma gráfica para o copolímero *PSiF* com os diferentes fulerenos ancorados (*PC71BM*, *PC71BM – mod(S)* e *PC71BM – mod(Se)*).

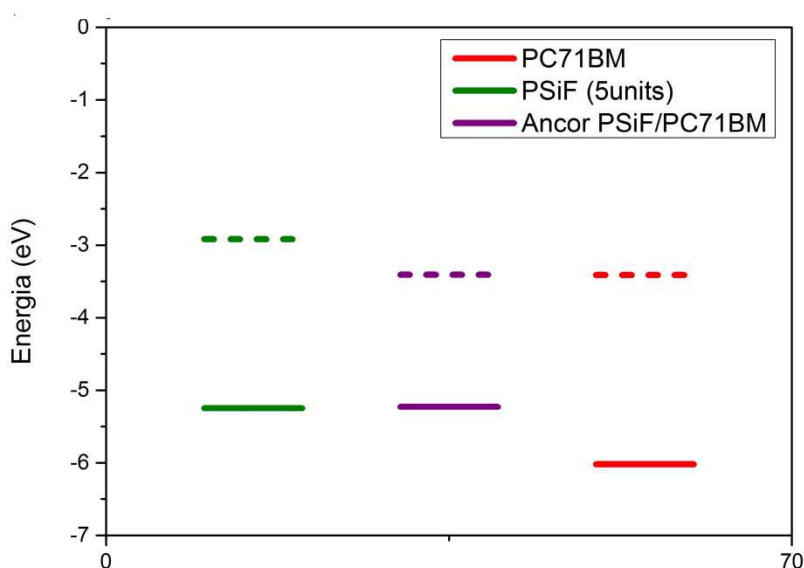


Figura 5.4 - Diagrama de energia para o copolímero *PSiF* com o fulereno *PC71BM*.

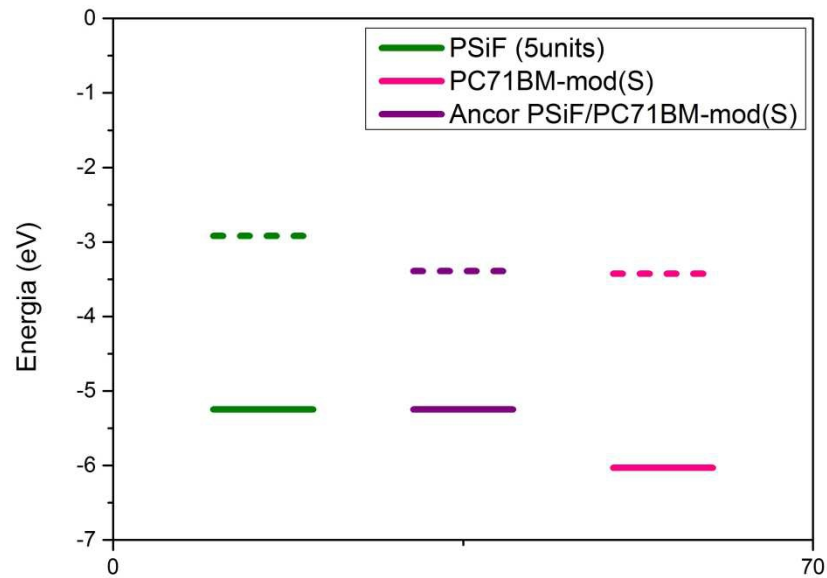


Figura 5.5 - Diagrama de energia para o copolímero *PSiF* com o fulereno *PC71BM – mod(S)*.

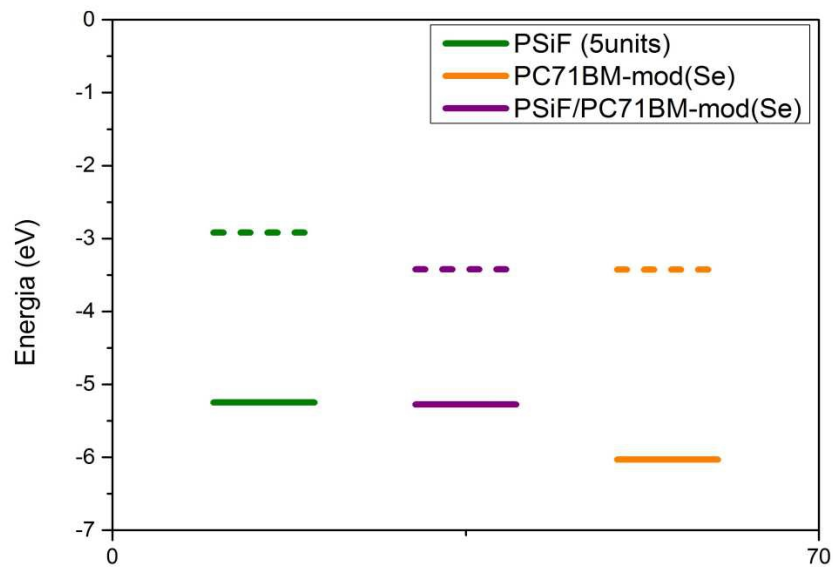


Figura 5.6 - Diagramas de energia para o copolímero *PSiF* com o fulereno *PC71BM – mod(Se)*.

Visualmente pode-se observar na Figura 5.7 que a alteração dos átomos ponte na ligação da ancoragem dos fulerenos nos copolímeros não alterou o comportamento de separação dos orbitais de fronteira *HOMO* localizado no doador (copolímero) e o *LUMO* localizado no aceitador (fulereno), como já indicava os valores obtidos nos resultados, o que indica pouca hibridização de orbitais entre os fragmentos.

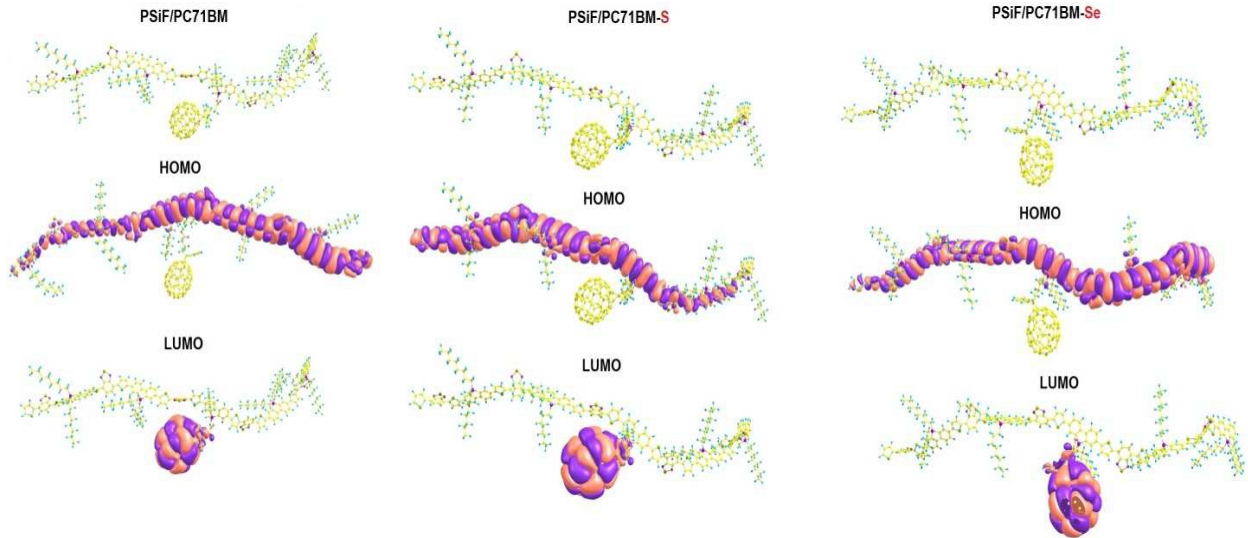


Figura 5.7 - Estruturas e orbitais HOMO e LUMO para o polímero *PSiF* ancorado com diferentes fulerenos (*PC71BM*, *PC71BM – mod(S)* e *PC71BM – mod(Se)*). (isovalor 0,001).

Foi observada a existência de um dipolo elétrico na interface da ancoragem dos materiais doador/aceitador, apontando na direção **u**, que é a direção aproximadamente paralela à direção de ligação entre o fulereno e o copolímero, como mostra a Figura 5.8. Essa seria a direção favorável para criar a barreira que evitaria a recombinação do éxciton.

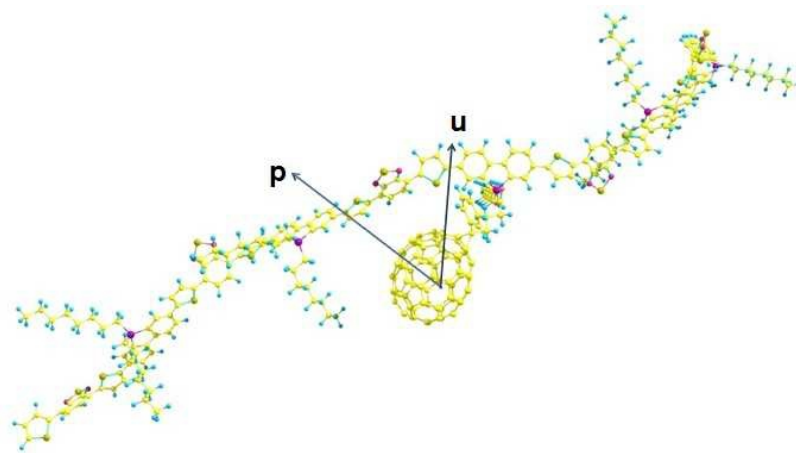


Figura 5.8 – Dipolo Total (**p**) e sua componente na direção (**u**) do fulereno (*PC71BM*) para o copolímero *PSiF – DBT* com 5 unidades.

Da análise do comportamento dos dipolos elétricos, observa-se que, para todas as diferentes estruturas ancoradas, existe a formação desse dipolo apontando

na direção  $u$ . Na Tabela 5.5 podem-se ver os valores do dipolo total e da componente na direção  $u$  para as nove estruturas ancoradas.

Tabela 5.5 – Valores do dipolo total e da componente na direção do fulereno para o copolímero ( $u$ ) para as diferentes ancoragens copolímero/fulereno. Valores obtidos pelo método DFT com funcional/base: B3LYP/6-31g+(d,p).

<b>Polímero/Fulereno</b>	<b>Dipolo total (D)</b>	<b>Direção <math>u</math> (D)</b>
PSiF/PC71BM	2,6132	2,4125
PSiF/PC71BM-mod(S)	3,0046	1,4776
PSiF/PC71BM-mod(Se)	3,2241	0,8281
PFO/PC71BM	2,7069	2,0197
PFO/PC71BM-mod(S)	1,7843	0,2623
PFO/PC71BM-mod(Se)	2,1006	0,7590
PSiF-mod(Ge)/PC71BM	4,2658	3,9740
PSiF-mod(Ge)/PC71BM-mod(S)	2,7517	2,3176
PSiF-mod(Ge)/PC71BM-mod(Se)	2,8811	2,2197

O que interessa nos valores de dipolo são justamente os valores na direção do fulereno para o copolímero, pois estes é que são responsáveis pela barreira que ajudaria na dissociação de pares elétron-buraco na interface doador/aceitador segundo o modelo de dissociação assistida por dipolo [26]. Dos resultados pode-se observar que os sistemas ancorados que possuem o oxigênio como átomo, ou seja, as ancoragens com o copolímero *PSiF* possuem um valor da componente de dipolo na direção  $u$  maior do que as outras ancoragens com enxofre e selênio. Sabemos que o dipolo elétrico formado na interface pode depender de vários fatores como, por exemplo, a soma vetorial do dipolo intrínseco dos materiais doador e aceitador após o rearranjo das cargas devido às interações entre as nuvens eletrônicas desses materiais, mas estes valores de dipolo dão indícios de que propriedades dos átomos ponte podem interferir nesta componente de dipolo na direção da ligação.

Analisando os valores da diferença de eletronegatividade de Pauling [99] entre os átomos ponte na ligação da ancoragem, mostrados na Tabela 5.6, observou-se que o comportamento crescente dos valores da componente  $u$ , para as diferentes estruturas ancoradas segue esta diferença de eletronegatividade, como mostra o Gráfico 5.1.

Tabela 5.6 – Valores das eletronegatividades de Pauling para os átomos ponte da ligação das ancoragens [99].

	O	C	S	Se	Si	Ge
<b>Eletronegatividade de Pauling (eV)</b>	3,5	2,5	2,5	2,4	1,8	1,8

Com o aumento da diferença de eletronegatividade entre os átomos pontes, que participam na ligação, que ancora o fulereno no copolímero, aumenta também o valor da componente (**u**) do dipolo elétrico. Segundo o modelo da dissociação assistida por dipolo, esse valor maior da componente proporcionaria uma maior dissociação dos éxcitons.

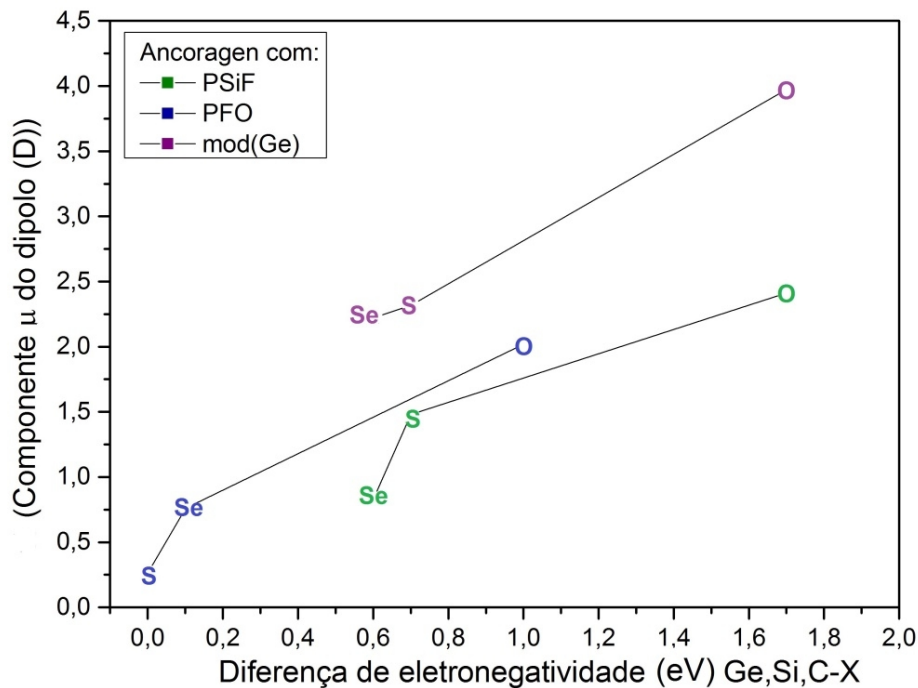


Gráfico 5.1 – gráfico do comportamento da componente **u** do dipolo elétrico em relação a diferença de eletronegatividade entre os átomos ponte das ligações nas ancoragens. Temos as ancoragens com os copolímeros *PSiF* (verde), *PFO* (azul) e *PSiF – mod(Ge)* (roxo) com os fulerenos PC71BM e seus modificados com enxofre (S) e selênio (Se).

Outro fator que foi citado anteriormente que poderia afetar o dipolo seria os valores da soma dos raios covalentes dos átomos pontes, que estão relacionados com os comprimentos característicos das ligações entre os átomos ponte. E de fato observou-se que, para ligações de átomos ponte com a mesma diferença de eletronegatividade como, por exemplo, *O-Si* e *O-Ge*, *S-Si* e *S-Ge*, *Se-Si* e *Se-Ge*, a maior componente (**u**) do dipolo é dada então pela maior soma entre os raios

covalente dos átomos ponte. Ou seja, o maior dipolo entre eles ocorre para a maior distância de ligação entre os átomos ponte, como se pode ver no Gráfico 5.2.

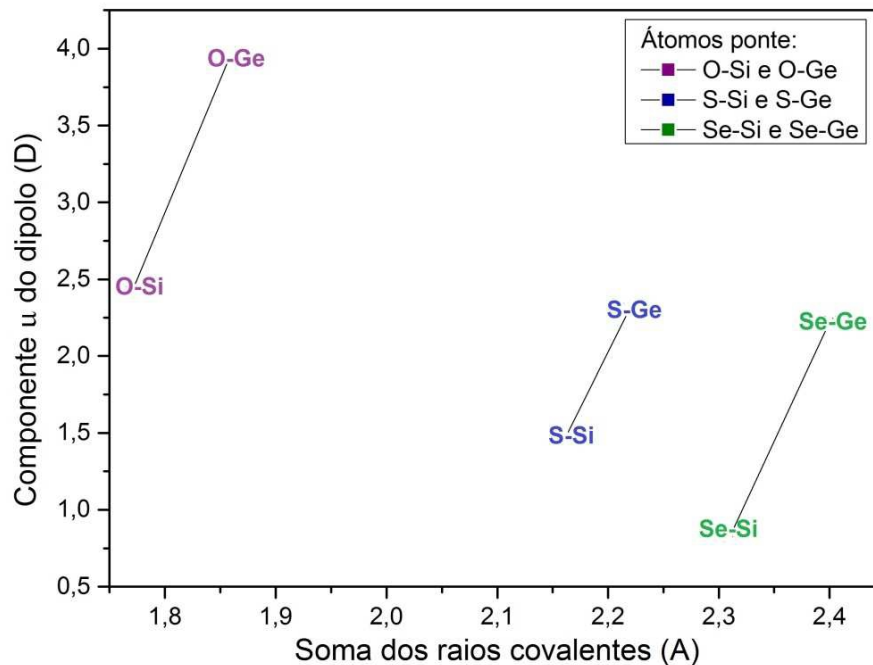


Gráfico 5.2 – Comportamento da componente na direção do fulereno para o copolímero, nas ancoragens com a mesma diferença de eletronegatividade entre os átomos ponte, em relação a soma do raios covalentes dos átomos pontes.

Como podemos ver dos Gráficos 5.1 e 5.2, a eletronegatividade e os raios covalentes dos átomos ponte interferem na formação do dipolo e na sua magnitude da orientação que surge na interface doador/aceitador das estruturas ancoradas estudadas neste trabalho. Quanto maior for a diferença de eletronegatividade e maior for o comprimento de ligação dos átomos pontes, maior será a componente do dipolo na direção do fulereno para o polímero.

Do estudo da comparação do sistema ancorado (*PSiF/PC71BM*) com o sistema *double-cable* pode-se ver as estruturas construídas para essas duas geometrias na Figura 5.9

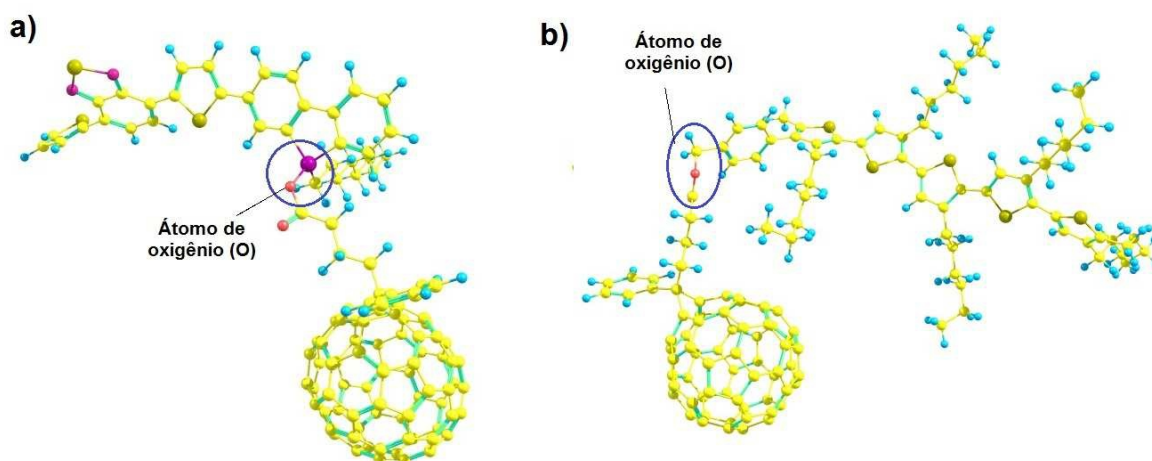


Figura 5.9 – Estruturas químicas da a) ancoragem do *PC71BM* no *PSiF – DBT* e b) do *double-cable PCBM – Ph – P3HT* na estequiometria de 1 fulereno para quatro meros de polímero. Ambas as estruturas possuem oxigênio como átomo ponte da parte do fulereno.

Foram analisadas primeiramente a estrutura eletrônica do sistema *double-cable PCBM – Ph – P3HT*, representado na Figura 5.2, com estequiometria de 1 fulereno para 4 meros de *P3HT* onde observou-se a separação dos orbitais de fronteira de forma semelhante ao sistema ancorado do monômero de *PSiF* com o fulereno *PC71BM* estudado no capítulo 4. Isto era esperado, pois, neste sistema *double-cable*, temos uma ligação simples característica entre as moléculas doadora e aceitadora parecida com a do sistema *PSiF – DBT/PC71BM*.

A Tabela 5.7 mostra os valores de energia dos orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, e do *gap* de energia para as duas estruturas.

Tabela 5.7 - Valores de energia do *HOMO*, *LUMO* e *gap* para o *double-cable PCBM – Ph – P3HT* e o sistema ancorado *PSiF/PC71BM*. Valores obtidos pelo método DFT com B3LYP/3-21g(d,p).

Estrutura	HOMO (eV)	LUMO (eV)	GAP (eV)
<b>PCBM-Ph-P3HT</b>	-4,871	-3,423	1,448
<b>PSiF/PC71BM (pentâmero)</b>	-5,160	-3,413	1,746

Pode-se ver que a estrutura do *double-cable* tem um valor menor de *gap* de energia, o que pode ajudar a ter um em processo com maior taxa de geração de pares elétrons-buraco na camada ativa.

Dos valores obtidos pelo método DFT de cálculos de energia *single-point* observou-se também que, para o *PCBM – Ph – P3HT*, os orbitais *HOMO* e *LUMO* têm pouca hibridização de orbitais, onde o *HOMO* do polímero contribui majoritariamente para o *HOMO* do *double-cable* e apenas o *LUMO* do fulereno contribui para o *LUMO* do *double-cable*, assim como na ancoragem *PSiF – DBT/PC71BM*, como pode-se conferir visualmente na Figura 5.10.

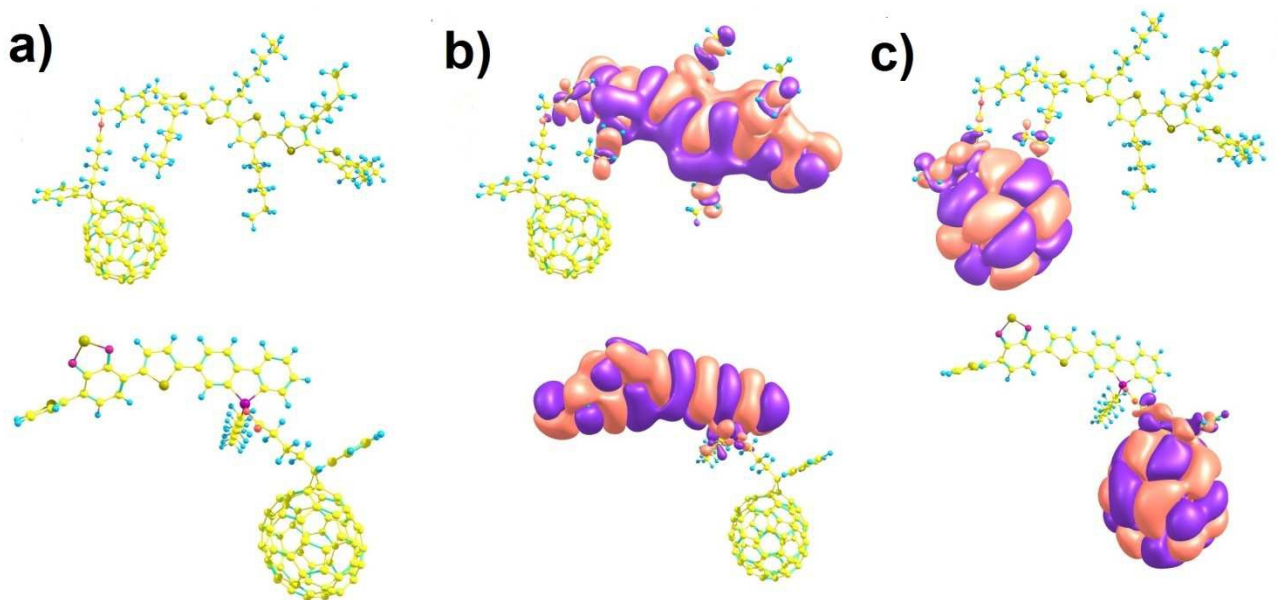


Figura 5.10 – Estruturas químicas do a) *PCBM – Ph – P3HT* (superior) e *PSiF/PC71BM* (inferior) seguidos por seus orbitais de fronteira b) *HOMO* e c) *LUMO*. (isovalor 0,001).

Isto é comprovado pela análise quantitativa da composição dos orbitais pelo método CDA. Ela indica que o *HOMO* do “*double-cable*” é formado por 99,89% de orbitais do polímero, dos quais 99,87 são de seus orbitais ocupados e 0,02% dos desocupados, e 0,11% dos orbitais do fulereno, dos quais 0,06% de seus orbitais ocupados e 0,05% de seus orbitais desocupados. Já o *LUMO* do “*double-cable*” é 99,99% formado pelos orbitais desocupados do fulereno e apenas 0,01% pelos orbitais desocupados do polímero. Esse resultado é parecido com o obtido anteriormente para o sistema ancorado *PSiF/PC71BM*. Isto pode estar evidenciando



que o tipo de ligação entre esses materiais é que resultaria neste comportamento de orbitais de fronteira bem separados situados no polímero e fulereno.

A análise de transferência de carga mostrou que os valores de transferência de carga e retro-doação entre os fragmentos para o *double-cable*, que foram de  $0.514 e$  e  $0.486 e$ , respectivamente, estão próximos dos valores obtidos anteriormente para a ancoragem *PSiF/PC71BM* ( $0.675e$  e  $0.325 e$ ). A diferença maior está na disparidade de polarização entre os fragmentos, que no caso do *double-cable* foi maior que o obtido para o sistema ancorado. Tal diferença pode afetar o valor do dipolo elétrico formado na interface, já que um dos fatores que afetam sua magnitude está no rearranjo das nuvens eletrônicas na formação do sistema. O que pode fazer com que o fulereno e o polímero fiquem carregados com sinais contrários surgindo assim uma polarização na interface. Como essas duas espécies estão separadas pela distância da ligação química, tal polarização irá formar um dipolo elétrico. Os valores do dipolo elétrico total e de sua componente na direção  $\mathbf{u}$  (favorável para dissociação dos éxcitons) são mostrados na Tabela 5.8 e uma representação esquemática dos vetores destes dipolos está ilustrada na Figura 5.11 logo a seguir.

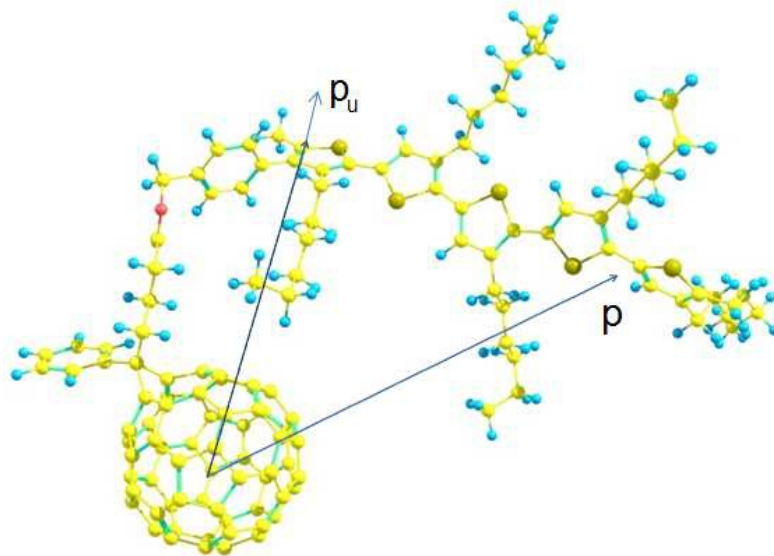


Figura 5.11 - Valores de energia do *HOMO*, *LUMO* e *gap* para ao *double-cable PCBM – Ph – P3HT* e o sistema ancorado *PSiF/PC71BM*. Valores obtidos pelo método DFT com B3LYP/3-21g(d,p).

Tabela 5.8 – Valores do dipolo total e da componente u (direção do polímero para o fulereno) para o *double-cable PCBM – Ph – P3HT* e da ancoragem *PSiF/PC71BM*. Valores obtidos dos cálculos DFT com B3LYP/3-21g(d,p)

Dipolo	p (total) (D)	Componente u (D)
<b>PCBM-Ph-P3HT</b>	3,4530	-3,0898
<b>PSiF/PC71BM (pentâmero)</b>	3,0488	-2,8367

Fica claro que estes dois sistemas, apesar de serem obtidos por métodos químicos diferentes, apresentam estrutura e propriedades eletrônicas muito parecidas. Há a separação dos orbitais de fronteira com o *HOMO* situado majoritariamente no polímero e o *LUMO* no fulereno. Temos também para ambos a transferência de carga entre o fragmento doador e aceitador, com o surgimento de uma polarização na interface.

Estes fatores influenciam na formação do dipolo na interface que possuem valores parecidos. Os valores de carga transferida (doada) e retro-doada está relacionada à eletronegatividade dos átomos e grupos envolvidos na ligação. Por isso uma carga é maior que a outra. Essa diferença vai gerar uma diferença de carga, deixando um carregado negativamente de um lado do fragmento e positivamente do outro lado do fragmento, contribuindo assim para produzir o dipolo que aponta do fulereno para o polímero (negativo para positivo).

#### 5.4 CONCLUSÕES

Foi mostrado que a mudança dos átomos ponte na ligação da ancoragem em relação ao sistema com o copolímero *PSiF* e o fulereno *PC71BM*, por átomos das suas respectivas famílias, não altera o comportamento independente dos orbitais de fronteira *HOMO* e *LUMO* das estruturas ancoradas no estado fundamental. Porém, a formação do momento de dipolo elétrico gerado na interface polímero/fulereno é afetada pela mudança das eletronegatividades dos átomos ponte. Quanto maior for a diferença de eletronegatividade entre os átomos ponte observou-se que maior será a componente do dipolo na direção do fulereno para o polímero. Para sistemas que

a diferença de eletronegatividade entre os átomos é a mesma, a componente do dipolo segue o valor da soma dos raios covalentes dos átomos ponte. Nesse caso, a maior componente do dipolo, na direção da ligação da ancoragem, será para a estrutura que possuir a maior soma dos raios covalentes, ou seja, maior comprimento de ligação.

Estes resultados nos ajudam a entender melhor que propriedades físico-químicas influenciam na formação do dipolo na interface entre materiais doadores e aceptores, pois sabemos que o dipolo é importante para a dissociação dos éxcitons na interface e para ajudar na diminuição de recombinação de cargas por fenômeno de fluorescência. Assim esses resultados podem orientar os químicos sintéticos na confecção de sistemas que podem possuir melhores respostas fotovoltaicas.

Foi mostrado também que, para o novo *double-cable*, *PCBM – Ph – P3HT*, sintetizado por pós-polimerização seguindo a reação de esterificação de Steglich [89], as propriedades eletrônicas dos orbitais de fronteira e do dipolo são muito semelhantes ao do sistema ancorado de *PSiF/PC71BM*.

## 6 CONCLUSÕES FINAIS

Nesta dissertação foram estudados alguns aspectos de um sistema composto por materiais doador/aceitador de carga utilizado em células solares de heterojunção de volume, que resulta da possível ancoragem do fulereno, *PC71BM*, na cadeia polimérica de *PSiF – DBT*, através da ligação química entre os átomos ponte de Silício e Oxigênio, reportados no trabalho [15]. A análise aqui realizada mostra que esta ligação pode ser facilitada por atração eletrostática entre os átomos ponte, após a quebra da ligação do silício com um dos grupos funcionais laterais da cadeia polimérica, uma vez que existem indicações experimentais dessa quebra induzida pelo tratamento térmico nos dispositivos fotovoltaicos. Os resultados dos cálculos de estrutura eletrônica do sistema ancorado *PSiF/PC71BM* mostraram ainda que este sistema possui uma pequena hibridização dos orbitais de fronteira. Assim, o *HOMO* situado na cadeia polimérica e o *LUMO* no fulereno possuem caracteres individuais.

Com uma ligação química covalente unindo o fulereno à cadeia polimérica há uma diferença na transferência de carga doada para a retro-doada devido à eletronegatividade dos átomos envolvidos na ligação, fazendo com que aja uma diferença de carga entre as moléculas. O *PC71BM* fica carregado negativamente e *PSiF – DBT* carregado positivamente, gerando assim uma polarização e criando um dipolo elétrico na interface apontando do material aceitador para o doador (convenção negativo para positivo). Este dipolo ajudaria no processo de dissociação de éxcitons na interface, segundo os modelos propostos por Arkhipov et al, Marchiori e Koehler.

Foi mostrado ainda que, para o sistema onde os materiais *PC71BM* e *PSiF – DBT* não estão ligados, a transferência de carga entre os materiais é bem menor, por se tratar de um dímero físico, ou seja, sem ligação química, e a magnitude do dipolo na direção do fulereno para a cadeia polimérica diminui em relação ao obtido para o sistema ancorado. Isto indicaria que este processo de ligação química entre o fulereno e a cadeia polimérica ajudaria em processos importantes para a eficiência de conversão de potência em dispositivos OPVs. Essa conclusão é reforçada com o estudo de um novo *double-cable*, *PCBM – Ph – P3HT* [89], que possui o fulereno ligado à cadeia polimérica através do átomo ponte de oxigênio, assim como no

sistema ancorado *PSiF/PC71BM*. Este sistema *double-cable* apresentou comportamentos semelhante para os orbitais de fronteira, transferência de carga e o surgimento do dipolo na interface apontando do fulereno para o polímero. Ambos os dispositivos reportados com estes materiais possuem eficiência de conversão de potência semelhante [15, 89] e maiores eficiências quando comparados aos dos dispositivos confeccionados com os primeiros “*double-cables*” sintetizados no início dos anos 2000 [16].

Foi mostrado ainda que propriedades dos átomos ponte na ligação que ancora o fulereno *PC71BM* na cadeia polimérica de *PSiF*, como a eletronegatividade e o valor do raio covalente destes átomos, influenciam no dipolo formado na interface entre os materiais. O valor da magnitude acompanha a diferença de eletronegatividade entre os átomos ponte e com a soma dos raios atômicos. Isto é importante para entender melhor as propriedades que influenciam na formação deste dipolo. Esses resultados podem fornecer um “caminho” para guiar a síntese de novos materiais entre polímeros e fulerenos com melhores respostas fotovoltaicas.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Por consequência dos estudos aqui discutidos e relatados são sugeridos os seguintes trabalhos futuros:

- Estudar a influência do tipo de ligação (simples, dupla) entre os átomos ponte da ancoragem;
- Comparar o sistema ancorado de *PC71BM* com o *PSiF – DBT* com uma estrutura *double-cable* com átomos de carbono saturado e insaturado fazendo a ligação do polímero a cadeia polimérica;
- Investigar a dinâmica do processo de ancoragem;
- Estudo através de dinâmica molecular dos efeitos da temperatura na morfologia das estruturas ancoradas.

## 8 APÊNDICE A

### 8.1 MÉTODO HARTREE-FOCK

O Método Hartree-Fock [63], dentre os mais diversos métodos de cálculo de estrutura eletrônica, é um dos mais utilizados, pois fornece uma boa aproximação para o problema de muitos corpos. Ele tem igualmente o mérito de servir de ponto de partida para outros métodos. É um método auto consistente que resolve a equação de Schrödinger eletrônica, utilizando o Método Variacional e a aproximação de Born-Oppenheimer [62], para obter-se a função de onda aproximada de um sistema de muitos elétrons.

Como os elétrons são férmions, devem obedecer ao princípio de exclusão de Pauli. Ou seja, a função de onda  $\Psi$  que descreve um sistema de muitos elétrons deve ser antissimétrica, perante uma troca das coordenadas de dois desses elétrons. Então a função de onda pode ser dada através do produto antissimétrico dos spin-orbitais atômicos, que é o determinante de Slater, como escrito na equação (8.1.1).

$$\Psi(r_1 r_2 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \det \begin{pmatrix} \phi_1(r_1, \omega) & \dots & \phi_N(r_1, \omega) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(r_N, \omega) & \dots & \phi_N(r_N, \omega) \end{pmatrix}, \quad (8.1.1)$$

onde  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  é uma constante de normalização e  $\phi_i$  são os spins-orbitais ( $r_i$  – coordenadas espaciais e  $\omega$  – spin). Pela aproximação do determinante único simplificamos o problema tendo que encontrar apenas  $N$  funções de onda de um elétron, ao invés de encontrar uma função de onda que depende de  $N$  coordenadas.

Os spins-orbitais  $\phi_i$  são escritos como o produto de uma função das coordenadas espaciais e uma função de spin, como vemos a seguir:

$$\phi = \begin{cases} \varphi(r)\alpha(\omega), & \text{spin up } \uparrow \\ \varphi(r)\beta(\omega), & \text{spin down } \downarrow \end{cases} \quad (8.1.2)$$

A expressão para energia eletrônica para o método Hartree Fock é dada por:

$$E_{HF} = \langle \Psi | H_{el} + V_{NN} | \Psi \rangle, \quad (8.1.3)$$

onde  $H_{el}$  é definido pela equação (3.1.4) e  $V_{NN}$  é definido pela equação (3.1.5).

Para átomos que possuem a camada fechada, ou seja, dois elétrons desemparelhados no orbital de valência, pode-se fazer uma simplificação realizando uma soma sobre todas as coordenadas de spin, ficando assim apenas as coordenadas espaciais. Realizando essa soma para operadores  $H_{el}$  e  $V_{NN}$  dados pelas equações (3.1.4) e (3.1.5), respectivamente, a energia dada em (8.1.3) fica:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{N/2} H_{ii} + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} (2J_{ij} - K_{ij}) + V_{NN}, \quad (8.1.4)$$

onde os termos de dois elétrons  $J_{ij}$  (Integral de Coulomb) e  $K_{ij}$  (Integral de troca) e o termo de um elétron  $H_{ii}$  são dados por:

$$H_{ii} = \langle \varphi_i(1) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha i}}{r_{i\alpha}} | \varphi_i(1) \rangle, \quad (8.1.5)$$

$$J_{ij} = \left\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_i(1) \varphi_j(2) \right\rangle, \quad (8.1.6)$$

$$K_{ij} = \left\langle \varphi_i(1) \varphi_j(2) \left| \frac{1}{r_{12}} \right| \varphi_j(1) \varphi_i(2) \right\rangle. \quad (8.1.7)$$

Assim como no método variacional, queremos buscar a função de onda que minimize a energia na equação (8.1.4). Isso significa encontrar os orbitais  $\varphi_i$  que minimizem  $E_{HF}$ . É possível mostrar, que para sistemas de camada fechada, os orbitais  $\varphi_i$ , que satisfazem as condições de minimização podem ser encontradas através da seguinte equação de auto-valor [63,64]:

$$F(1)\varphi_i(1) = \varepsilon_i \varphi_i(1). \quad (8.1.8)$$



Na equação (8.1.8)  $F$  é o chamado operado de Fock [65] que é dado em termos de  $J_{ij}$  e  $K_{ij}$  da seguinte forma:

$$F(1) = H(1) + \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} [2J_j(1) - K_j(1)]. \quad (8.1.10)$$

Multiplicando-se os dois lados da equação (8.1.10) por  $\varphi_i(1)$  e integrando-se o resultado em todo o espaço, iremos obter a energia  $\varepsilon$  de cada orbital. Realizando esse procedimento e somando sobre todos os  $\frac{N}{2}$  estados ocupados, com o auxílio da equação (8.1.10) obtém-se:

$$\sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \varepsilon_i = \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} H(1) + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} [2J_{ij}(1) - K_{ij}(1)]. \quad (8.1.11)$$

Usando (8.1.4), a energia total pode ser reescrita também da seguinte forma:

$$E_{HF} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \varepsilon_i + \sum_{i=1}^{\frac{N}{2}} \sum_{j=1}^{\frac{N}{2}} [2J_{ij}(1) - K_{ij}(1)] + V_{NN}. \quad (8.1.12)$$

Uma formulação matricial do método Hartree-Fock, implementada por Roothaan e Hall [65, 66], consiste em expandir os orbitais moleculares em termos de funções de base conhecidas  $\{g_\nu(r)\}$ . Então, os orbitais moleculares são escritos como:

$$\varphi_i(r) = \sum_{\nu=1}^k c_{\nu i} g_\nu(r), \quad (8.1.13)$$

onde  $k$  é o numero de funções de base no conjunto e  $c_{\nu i}$  são os coeficientes a serem determinados, usados como parâmetros variacionais.

Substituindo a expansão de 8.1.13 na equação de HF em (8.1.8) tem-se:

$$F(1) \sum_{\nu} c_{\nu i} g_{\nu}(1) = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i} g_{\nu}(1). \quad (8.1.14)$$

Multiplicando (8.1.14) por  $g_{\mu}^*(r_1)$  e integrando resulta em,

$$\sum_{\nu} c_{\nu i} \langle g_{\mu}(1) | F(1) | g_{\nu}(1) \rangle = \varepsilon_i \sum_{\nu} c_{\nu i} \langle g_{\mu}(1) | g_{\nu}(1) \rangle. \quad (8.1.15)$$

Definindo-se os elementos de matriz de sobreposição (*overlap*)  $S_{\mu\nu}$  e da matriz de Fock  $F_{\mu\nu}$  como:

$$S_{\mu\nu} = \langle g_{\mu}(1) | g_{\nu}(1) \rangle, \quad (8.1.16)$$

$$F_{\mu\nu} = \langle g_{\mu}(1) | F(1) | g_{\nu}(1) \rangle, \quad (8.1.17)$$

então (8.1.15) pode ser reescrita como:

$$\sum_{\nu} F_{\mu\nu} c_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_{\nu} S_{\mu\nu} c_{\nu i}, \quad (8.1.18)$$

Na forma matricial temos:

$$FC = SC\varepsilon, \quad (8.1.19)$$

onde  $\varepsilon$  é uma matriz diagonal que contém as energias orbitais  $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i \delta_{ij}$  e  $C$  é a matriz dos coeficientes e  $S$  é a matriz de sobreposição. A equação em (8.1.19) é conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan [65]. Esta equação é resolvida de forma auto consistente seguindo o esquema ilustrado na Figura 8.1 [67].

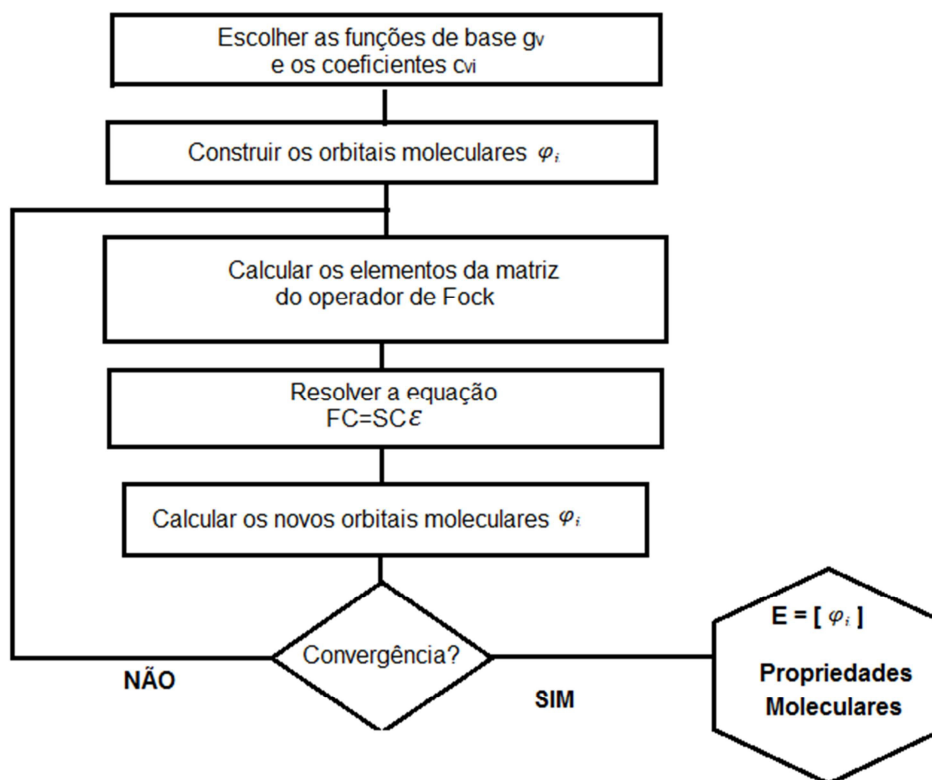


Figura 8.1 – Fluxograma do processo auto consistente para determinação da energia e propriedade do sistema pelo método Hartree-Fock.

## 9 REFERÊNCIAS

- [1] International Energy Agency, World energy outlook 2013, *Organization for Economic Cooperation & Development*, Paris, 2013.
- [2] U.S. Energy Information Administration, *Monthly Energy Review*, April 2017.
- [3] [www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2015/11/energia-renovavel-representa-mais-de-42-da-matriz-energetica-brasileira](http://www.brasil.gov.br/meio-ambiente/2015/11/energia-renovavel-representa-mais-de-42-da-matriz-energetica-brasileira) - acessado em 21/06/2017
- [4] C. Gueymard, D. Myers and K. Emery, *Proposed reference irradiance spectra for solar energy systems testing*, *Solar Energy*, pp. 443–467, 2002.
- [5] Palz, Wolfgang. *Power for the World - The Emergence of Electricity from the Sun*. Belgium: Pan Stanford Publishing. p6, 2010.
- [6] H. Shirakawa. *The Discovery of Polyacetylene Film: The Dawning of an Era of Conducting Polymers*. Nobel Lecture páginas 453–462 (2000).
- [7] T. A. Skotheim e J. R. R. (Editores). *Conjugated Polymers Processing and Applications* (CRC Press, 2007), 3 ed.
- [8] C. W. (Editor). *Organic Electronics* (WILEY-VCH Verlag, 2009).
- [9] E. Dechaumphai, Z. Zhang, N. P. Siwak, R. Ghodssi e T. Li. *Resonant frequency of gold/polycarbonate hybrid nano resonators fabricated on plastics via nano-transfer printing*. *Nanosc. Res. Lett.* 6, 90–97 (2011).
- [10] <http://www.konarka.com/> - acessado em 21/06/2017
- [11] Krebs, F.C., *Air stable polymer photovoltaics based on a process free from vacuum steps and fullerenes*. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2008. 92(7): p. 715-726.
- [12] Xu, Z., et al., *Vertical Phase Separation in Poly(3-hexylthiophene): Fullerene Derivative Blends and its Advantage for Inverted Structure Solar Cells*. *Advanced Functional Materials*, 2009. 19(8): p. 1227-1234.
- [13] Zhang, L., et al., *Vertical phase separation in bulk heterojunction solar cells formed by in situ polymerization of fulleride*. *Sci. Rep.*, 2014. 4.

- [14] NREL. *Research Cell Efficiency Records*. 2017 - [www.nrel.gov/ncpv/](http://www.nrel.gov/ncpv/) - acessado - 21/06/2017.
- [15] C. F.N. Marchiori, Y. G-Basabe, F. de A. Ribeiro, M. Koehler, L. S. Roman e M. L. M. Rocco. *Thermally induces anchoring of fullerene in copolymers with Si-bridging atom: Spectroscopic evidences*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 171, p376-382, 2017.
- [16] Wöhrle, D. and D. Meissner, *Organic Solar Cells*. *Advanced Materials*, 1991. 3(3): p. 129-138.
- [17] Coakley, K.M. and M.D. McGehee, *Conjugated Polymer Photovoltaic Cells*. *Chemistry of Materials*, 2004. 16(23): p. 4533-4542
- [18] A. Sugimoto, H. Ochi, S. Fujimura, A. Y. T. Miyadera e M. Tsuchida. *Flexible OLED displays using plastic substrates*. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* 10, 107–114
- [19] S. Günes, H. Neugebauer e N. Sariciftci. *Conjugated polymer-based organic solar cells*. *Chem. Rev.* 107, 1324–1338 (2007).
- [20] <http://www.orgworld.de/> - acessado 21/06/2017
- [21] J. Hou, H. Chen, S. Zhang, R. Chen, Y. Yang, Y. Wu, e G. Li. *Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells*. *J. AM. CHEM. SOC.* 131, 15586–15587 (2009).
- [22] H. de Oliveira, R. Cossielo, T. Atvars e L. Akcelrud. *Dispositivos poliméricos eletroluminescentes*. *Quim. Nova* 29, 277–286 (2006).
- [23] M. Chandross, S. Mazumdar, S. Jeglinski, X. Wei, Z. Vanderny, E. Kwock e T. Miller. *Excitons in poly(para-phenylenevinylene)*. *Phys. Rev. B* 50, 14702–14705 (1994).
- [24] N. Sariciftci, L. Smilowitz, A. Heeger e F. Wudl. *Photoinduced Electron Transfer from a Conducting Polymer to Buckminsterfullerene*. *Science* 258, 1474–1476 (1992).
- [25] T. Clarke e J. Durrant. *Charge Photogeneration in Organic Solar Cells*. *Chem. Rev.* 110, 6736–6767 (2010).

- [26] V. Arkhipov, P. Heremans e H. Bassler. *Why is exciton dissociation so efficient at the interface between a conjugated polymer and an electron acceptor?* Appl. Phys. Lett. 82, 4605–4607 (2003).
- [27] S. Veenstra. Ph.D Thesis. University of Groningen (2002).
- [28] M. Koehler, M. Santos e M. da Luz. *Positional disorder enhancement of exciton dissociation at donor/acceptor interface.* J. Appl. Phys. 99, 053702–053705 (2006).
- [29] S. Baranovskii, M. Wiemer, A. Nenashev, F. Jansson e F. Gebhard. *Calculating the Efficiency of Exciton Dissociation at the Interface between a Conjugated Polymer and an Electron Acceptor.* J. Phys. Chem. Lett. 3, 1214–1221 (2012).
- [30] C.F.N. Marchiori, M. Koehler. *Dipole assisted exciton dissociation at conjugated polymer/fullerene photovoltaic interfaces: A molecular study using density functional theory calculations.* Synthetic Metals 160, 643–650 (2010).
- [31] G. Li, R. Zhu, Y. Yang, *Nat. Phot.*, 2012, 6, 153.
- [32] L. Smilowitz, N. Sariciftci, R. Wu, C. Gettinger, A. Heeger e F. Wudl. *Photoexcitation spectroscopy of conducting-polymer-C60 composites: Photoinduced electron transfer.* Phys. Rev. B 47, 13835–13842 (2007).
- [33] C. Brabec, N. Sariciftci e J. Hummelen. *Plastic solar cells.* Adv. Func. Mat. 11,15–26 (2001).
- [34] S. H. Park, A. Roy, S. Beaupré, S. Cho, N. Coates, J. S. Moon, D. Moses, M. Leclerc, K. Lee e A. J. Heeger. *Bulk heterojunction solar cells with internal quantum efficiency approaching 100%.* Nat. Phot. 3, 297–302 (2009).
- [35] J. Hou, H. Chen, S. Zhang, R. I. Chen, Y. Yang, Y. Wu e G. Li. *Synthesis of a Low Band Gap Polymer and Its Application in Highly Efficient Polymer Solar Cells.* J. Am. Chem. Soc. 131, 15586–15587 (2009).
- [36] C. W. Tang, Appl. Phys. Lett., 1986, 48, 183.
- [37] H. W. Kroto, J.R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 1985, 318,162.
- [38] N. A. D Yamamoto. Ph.D Thesis. Universidade Federal do Paraná (2014).

- [39] Brédas, J.-L., J. Cornil, and A.J. Heeger, *The exciton binding energy in luminescent conjugated polymers*. *Advanced Materials*, 1996. 8(5): p. 447-452.
- [40] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, A. J. Heeger, *Science*, 1995, 270, 1789.
- [41] Hummelen, J.C., et al., *Preparation and Characterization of Fulleroid and Methanofullerene Derivatives*. *The Journal of Organic Chemistry*, 1995. 60(3): p. 532-538.
- [42] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, *Nature*, 1995, 376, 498.
- [43] Paul A. Lane, Z.H.K., *Solid -State Organic Photovoltaics: A review of Molecular and Polymeric Devices*, in *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and*
- [44] Zhou, H., L. Yang, and W. You, Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells. *Macromolecules*, 2012. 45(2): p. 607-632.
- [45] C. Braberc, V. Dyakonov e J. P. e N.S. Sariciftci. *Organic Photovoltaics Concepts and Realization* (Springer, 2003).
- [46] P. Kumaresan, S. Vegiraju, Y. Ezhumalai, S. L. Yau, C. Kim, W-H Lee and M-C Chen. *Fused-Thiophene Based Materials for Organic Photovoltaics and Dye-Sensitized Solar Cells*. *Polymers* 2014, 6(10), 2645-2669.
- [47] J. Nunzi. *Organic photovoltaic materials and devices*. *Physique* 3, 523–542 (2002).
- [48] H. W. Kroto, J.R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature*, 1985, 318, 162.
- [49] Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K. e Huffman, D.R. *Solid C<sub>60</sub>: a new form of carbon*. *Nature*, v.347, p.354-358, 1990.
- [50] Orlandi, G. and F. Negri, *Electronic states and transitions in C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes*. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 2002. 1(5): p. 289-308
- [51] Diederich, F.; Whetten, R. L. *Beyond C<sub>60</sub>: The higher fullerenes*. *Accounts of chemical research*, v.25, p.119 126, 1992.

- [52] A. D. de Z. Mendaza, J. Bergqvist, O. Bäcke, C. Lindqvist, R. Kroon, F. Gao, M. R. Andersson, E. Olsson, O. Inganäs e C. Müller. *Neat C<sub>60</sub>:C<sub>70</sub> buckminsterfullerene mixtures enhance polymer solar cell performance*. J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 14354-14359 .
- [53] Orlandi, G.; Negri, F. *Electronic states and transitions in C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> fullerenes*. *Photochemical and Photobiological Sciences*, v.1, p. 289, 2002.
- [54] Wudl, F., *The chemical properties of buckminsterfullerene (C<sub>60</sub>) and the birth and infancy of fullerenes*. *Accounts of Chemical Research*, 1992. **25**(3): p. 157-161.
- [55] F. Giacalone e N Martín. *Fullerene Polymers: Synthesis and Properties*. Chem. Rev. 2006, 106, 5136-5190
- [56] Cravino, A. and N.S. Sariciftci, *Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications*. *Journal of Materials Chemistry*, 2002. 12(7): p. 1931-1943.
- [57] Sariciftci, N. S.; Heeger, A. J. In *Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers*; Nalwa, H. S., Ed.; Wiley: New York, 1997; p 413.
- [58] E. Lewars. *Computational Chemistry, Introduction to the Theory and Application of Molecular and Quantum Mechanics* (Kluwer Academic Publishers, 2003).
- [59] W. Kohn. *Electronic Structure of Matter - Wave functions and Density Functionals*. Nobel Lecture (1998).
- [60] Sakurai, J. J.; Tuan, San Fu, *Modern Quantum Mechanics* (Revised ed.).1994.
- [61] I. N. Levine. *Quantum Chemistry* (Prentice Hall, 1991), 4ed.
- [62] J. P. Lowe. *Quantum Chemistry* (Academic Press, New York, 1978).
- [63] A. Szabo e N. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry* (Dover, 1989).
- [64] N. Morgon e R. Custódio. *Teoria do Funcional de Densidade*. *Química Nova* 18, 44–55 (1995).
- [65] C. Roothaan. *New Developments in Molecular Orbital Theory*. *Reviews of Modern Physics* 23, 69–89 (1951).



- [66] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry* (John Wiley and Sons, 1999).
- [67] N. Morgon e R. Custódio. *Teoria do Funcional de Densidade*. *Química Nova* 18, 44–55 (1995).
- [68] Dawer, M.J.S. & Thiel, W. *J. Am. Chem. Soc.* 99, 4899-4, 1985
- [69] Dewar, M. J. S & Thiel, W. *Ground States of Molecules, 38. The MNDO Method. Approximations and Parameters*. *J. Am. Chem. Soc.*, 99: 4899-4907, 1977.
- [70] Pople, J.; Beveridge, D. L. *Approximate Molecular-Orbital Theory*. McGraw-Hill: New York, 1970.
- [71] Stewart, J. J. P. *J. Comput. Chem.* 1989, 10, 209.
- [72] Thomas, L. H. (1927). *The calculation of atomic fields*. *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 23 (5): 542-548
- [73] Kohn, W.; Sham, L. *Journal Physical Review* 1965, 140, 1133.
- [74] P. Hohenberg e W. Khon. *Inhomogeneous Electron Gas*. *Phys. Rev.* 136, B864–B871 (1964).
- [75] J. D. M. Vianna, A. Fazzio e S. Canuto. *Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação computacional*. Livraria da Física, 2004
- [76] Perdew, J. P.; Yue, W. *Accurate and simple density functional for the electronic Exchange energy: Generalized gradient approximation*. *Physics Review B*, v.33, p. 8800-8802, 1986.
- [77] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Canadian Journal OF Physics* 1980, 58, 1200..
- [79] R. G. Parr e W. Yang. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, 1989).
- [80] A. D. Becke. *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*. *Physics Review A*; v. 38, p. 3068 (1988).
- [81] J. Tirado-Rives e W. L. Jorgensen, *Performance of B3LYP Density Functional Methods for a Large Set of Organic Molecules*. *J. Chem. Theory Comput.* 2008, 4, 297-306

- [82] S. Dapprich e G. Frenking. *Investigation of Donor-Acceptor Interactions: A Charge Decomposition Analysis Using Fragment Molecular Orbitals*. J. Phys. Chem. 99, 9352–9362 (1995).
- [83] G. Frenking e N. Frohlich. *The Nature of the Bonding in Transition-Metal Compounds*. Chem. Rev. 100, 717–774 (2000).
- [84] T. Yanai, D. P. Tew, N. C. Handy. *A new hybrid exchange–correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP)*. Chemical Physics Letters 393 (2004) 51–57.
- [85] M.J. Frisch, G.W.T., H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr, T. Vreven, K.N. Kudin, and J.C. Burant et al., *Gaussian 03, revision C. 02*. 2004: Gaussian, Inc. Wallingford, CT 26.
- [86] Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
- [87] [www.chemcraftprog.com](http://www.chemcraftprog.com)
- [88] S. I. Gorelsky. AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis - University of Ottawa, version 6.5 (2011). - [www.sgchem.net/](http://www.sgchem.net/).
- [89] Cravino, A. and N.S. Sariciftci, *Double-cable polymers for fullerene based organic optoelectronic applications*. Journal of Materials Chemistry, 2002. 12(7): p. 1931-1943.

- [90] Marchiori, C. F. N.; Koehler, M., Density functional theory study of the dipole across the P3HT: PCBM complex: the role of polarization and charge transfer. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2014, 47, (21), 215104.
- [91] Mulliken, R. S. "Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I". *The Journal of Chemical Physics*. 23 (10): 1833–1840, 1995.
- [92] A. E. Reed, R. B. Weinstock, and F. Weinhold, "Natural-population analysis," *J. Chem. Phys.*, 83 (1985) 735-46.
- [93] U. Chandra Singh; P. A. Kollman. *An approach to computing electrostatic charges for molecules. J. Comp. Chem.* 1984, 5, 129 - 145
- [94] M Chen, M. Li, H. Wang, S. Qu, X. Zhao, L. Xie and S. Yang. *Side-chain substitution of poly(3-hexylthiophene) (P3HT) by PCBM via postpolymerization: an intramolecular hybrid of donor and acceptor.* *Polym. Chem.*, 2013, 4, 550
- [95] Huheey, pps. A-21 to A-34; T.L. Cottrell, "*The Strengths of Chemical Bonds*," 2nd ed., Butterworths, London, 1958.
- [96] B. de B. Darwent, "*National Standard Reference Data Series*," *National Bureau of Standards*, No. 31, Washington, DC, 1970; S.W. Benson, *J. Chem. Educ.*, 42, 502 (1965).
- [97] B. Cordero, V. Gómez, A. E. Platero-Prats, M. Revés, J. Echeverría, E. Cremades, F. Barragán and S. Alvarez (2008). *Covalent radii revisited. Dalton Trans.* (21): 2832–2838
- [98] P. Pyykkö, M. Atsumi (2009). *Molecular Double-Bond Covalent Radii for Elements Li–E112.* *Chemistry: A European Journal* 15 (46): 12770–12779.
- [99] L. Pauling, *THE NATURE OF THE CHEMICAL BOND. IV. THE ENERGY OF SINGLE BONDS AND THE RELATIVE ELECTRONEGATIVITY OF ATOMS.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, 54 (9), pp 3570–3582