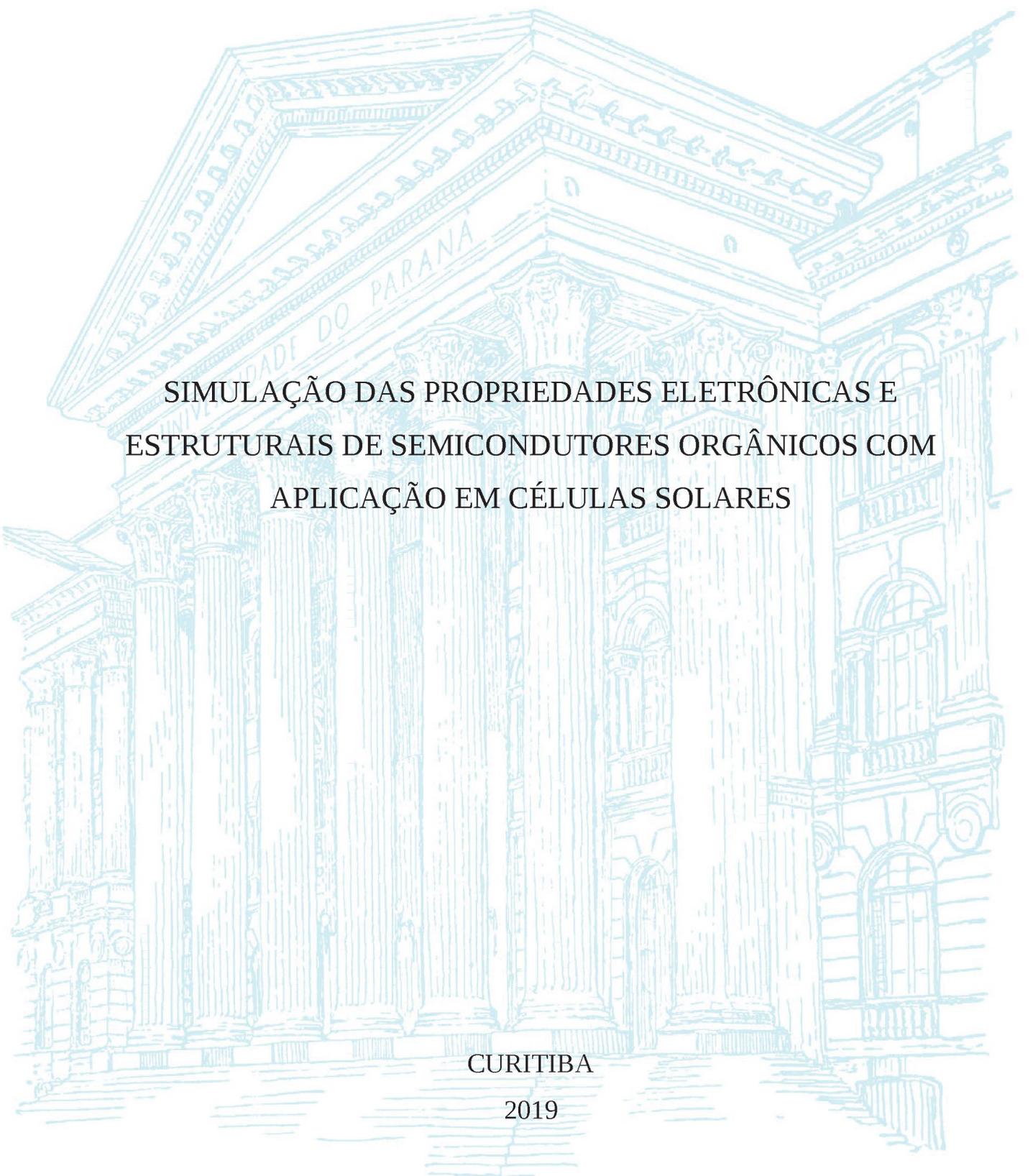


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

LEANDRO BENATTO



SIMULAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E
ESTRUTURAIS DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS COM
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES

CURITIBA

2019

LEANDRO BENATTO

SIMULAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELETRÔNICAS E
ESTRUTURAIS DE SEMICONDUTORES ORGÂNICOS COM
APLICAÇÃO EM CÉLULAS SOLARES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação
em Física, Setor de Ciências Exatas, Universida-
de Federal do Paraná, como requisito parcial à
obtenção do título de Doutor em Física.

Orientador: Prof. Dr. Marlus Koehler.

CURITIBA

2019

Catálogo na Fonte: Sistema de Bibliotecas, UFPR
Biblioteca de Ciência e Tecnologia

B456s Benatto, Leandro
Simulação das propriedades eletrônicas e estruturais de
semicondutores orgânicos com aplicação em células solares [recurso
eletrônico] / Leandro Benatto – Curitiba, 2019.

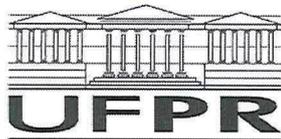
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de
Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Física, 2019.

Orientador: Marlus Koehler

1. Semicondutores orgânicos. 2. Polímeros conjugados. 3. Células
solares. I. Universidade Federal do Paraná. II. Koehler, Marlus. III.
Título.

CDD: 537.6223

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SETOR CIÊNCIAS DE CIÊNCIAS EXATAS
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO FÍSICA - 40001016020P4

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 tese de Doutorado de **LEANDRO BENATTO** intitulada: "**Simulação das Propriedades Eletrônicas e Estruturais de Semicondutores Orgânicos com Aplicação em Células Solares**", após terem inquirido o aluno e realizado a avaliação do trabalho, são de parecer pela sua APROVAÇÃO no rito de defesa.

A outorga do título de doutor 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, 29 de Janeiro de 2019.



MILTON MASSUMI FUJIMOTO

Presidente da Banca Examinadora (UFPR)



JOSE EDUARDO PADILHA DE SOUSA
Avaliador Externo (UFPR)



ALESSANDRA DE SOUZA BARBOSA
Avaliador Interno (UFPR)



ALEXANDRE CAMILO JUNIOR
Avaliador Externo (UEPG)

*“Este é um pequeno passo para o homem,
mas um grande passo para a humanidade.”*

Neil Armstrong

Agradecimentos

A Deus, em primeiro, por ter me dado saúde, força e determinação para superar os momentos de dificuldade;

Ao Prof. Dr. Marlus Koehler pela orientação, paciência e apoio dado desde a graduação, passando pelo mestrado e principalmente durante o doutorado;

Aos meus pais, Leonidas e Dorly, minha irmã Letícia e minha tia Sonia, que sempre estiveram ao meu lado e me apoiaram durante essa caminhada;

A minha namorada, Karly, pela paciência, compreensão e muito amor demonstrados durante o tempo em que estive dedicado ao doutorado;

Ao amigos do grupo de pesquisa, Cleber, Jonas, Deize, Karlisson e Anne pelas longas discussões extremamente construtivas para o desenvolvimento desta Tese;

À Prof.^a Dr.^a Lucimara Stolz Roman e amigos do Laboratório de Dispositivos NanoEstruturados (DiNE), Natasha e Luana pela parceria muito gratificante e proveitosa.

Aos professores e amigos da Pós-Graduação em Física.

À CAPES pelo suporte financeiro.

RESUMO

O interesse pelo desenvolvimento de novos tipos de semicondutores orgânicos para aplicação em OSCs (do inglês “organic solar cells”) vem crescendo a cada dia. Descobertas recentes nesta área estão levando a um aumento considerável da eficiência de conversão de potência das OSCs. Diante da diversidade dos semicondutores orgânicos, e das diferentes características entre cada um desses materiais, o uso de métodos de química teórica para simulação da estrutura eletrônica torna-se uma ferramenta cada vez mais útil. Através das simulações é possível fornecer bases para compreensão da física dos materiais em escala macroscópica.

Estudamos primeiramente os efeitos do solvente aditivo **DIO** (1,8 diiodo-octano), que é misturado ao solvente principal clorobenzeno, para produção de filmes finos do copolímero doador de elétrons **F8T2** (poli[9,9'-dioctil-fluoreno-cotiofeno]), utilizado na camada ativa de OSCs. O mero de **F8T2** é composto por uma unidade de dioctilfluoreno (**F8**) ligada a uma unidade de bitiofeno (**T2**). Para estudar mudanças conformacionais desse copolímero simulamos alguns oligômeros representativos que se diferenciam pela conformação do bitiofeno *anti* ou *syn*. A conformação *anti* com os átomos de enxofre dos tiofenos em lados opostos apresenta energia um pouco menor que a conformação *syn* com os átomos de enxofre do mesmo lado. As simulações dos oligômeros mostraram que, a conformação *syn* do bitiofeno propicia maior planaridade da cadeia e *gap* de energia menor que a conformação *anti*, o que pode favorecer o transporte de cargas e desvia o espectro de absorção do material para o vermelho. Esses resultados são interessantes para aplicações em OSCs. Os resultados também indicaram que a proporção de meros do copolímero **F8T2** na conformação *syn* com relação a conformação *anti* pode estar aumentando devido ao uso do **DIO**. Nossos resultados foram fundamentados em cálculos TD-DFT (do inglês “*Time Dependent Density Functional Theory*”) que fornecem a força do oscilador das principais transições eletrônicas dos oligômeros e podem ser relacionadas com o espectro de absorção luminosa experimental. Outro resultado que fundamentou nossas conclusões foi a diminuição da barreira de energia da transição conformacional do bitiofeno influenciada pelo **DIO**.

Nós também realizamos a simulação de moléculas e copolímeros em bloco baseados em dioctilfluoreno e tiofeno, em que variamos a fração relativa entre as unidades químicas. Em especial obtivemos um claro efeito ímpar-par do momento de dipolo elétrico em função

do número de tiofenos (T) ou de bitiofenos na conformação *syn* (T2-*syn*). Os resultados mostraram que, para n ímpar obtêm-se maiores valores de momento de dipolo elétrico no estado fundamental (μ_g), no estado excitado (μ_e) e também maior diferença entre eles $\Delta\mu_{ge} = |\mu_g - \mu_e|$. Discute-se na literatura que maiores valores de $\Delta\mu_{ge}$ estão relacionados com maior separação intramolecular do par elétron-buraco (éxciton), e isso facilita a dissociação do éxciton. Através do cálculo da energia de ligação do éxciton (E_b), obtido através da diferença de energia entre o estado ionizado e o estado excitado, confirmamos que maiores valores de $\Delta\mu_{ge}$ estão relacionados com menores valores de E_b .

Também estudamos os efeitos relacionados a substituição de alguns átomos de hidrogênio por átomos de flúor na estrutura química de três copolímeros doadores de elétrons e uma molécula aceitadora de elétrons. Os resultados mostraram que, a introdução do flúor altera consideravelmente a distribuição de cargas dos materiais, fazendo com que ocorra uma diminuição de E_b . Também investigamos as mudanças nas propriedades de transporte de carga dos materiais utilizando a relação de Einstein e a teoria semi-clássica de Marcus/Hush. Constatamos que os materiais com flúor apresentam maior mobilidade de cargas devido a menor energia de reorganização intramolecular e principalmente ao maior acoplamento eletrônico intermolecular.

Por fim realizamos um estudo comparativo entre moléculas aceitadoras de elétrons derivadas de fulerenos FAs (do inglês “*Fullerene Acceptors*”) e não derivadas de fulereno NFAs (do inglês “*Non-Fullerene Acceptors*”). Vimos que os valores de E_b dos NFAs são consideravelmente menores que dos FAs. Esse resultado foi relacionado com as diferenças estruturais entre as moléculas e os valores de constante dielétrica. Outro resultado obtido foi que o acoplamento eletrônico intermolecular entre moléculas linearmente empilhadas, que propicia a surgimento de bandas de energia, pode influenciar para diminuição de E_b . Isso ocorre pois o éxciton possui energia situada entre os orbitais moleculares de fronteira, e o alargamento desses níveis de fronteira, devido ao acoplamento eletrônico intermolecular, facilita a dissociação do éxciton.

Palavras chave: Semicondutores orgânicos, Células solares orgânicas, Estrutura eletrônica, Teoria do Funcional da Densidade (DFT), Energia de ligação do éxciton, Polímeros conjugados, Fulerenos, Aceitadores não fulerenos.

ABSTRACT

The interest in the development of new types of organic semiconductors for application in organic solar cells (OSCs) is growing every day. Recent discoveries in this area are leading to a considerable increase in power conversion efficiency of OSCs. Given the diversity of organic semiconductors, and the different characteristics of each of these materials, the use of theoretical chemistry methods to simulate the electronic structure becomes an increasingly useful tool. Through the simulations it is possible to provide a basis for understanding the physics of materials on a macroscopic scale.

We first studied the effects of the additive solvent **DIO** (1,8-diiodooctane), which is mixed with the main solvent chlorobenzene, for the production of thin films of the electron donor copolymer **F8T2** poly[(9,9-dioctylfluorenyl-2,7-diyl)-co-bithiophene], used in the active layer of OSCs. The F8T2 monomer is composed of a dioctylfluorene unit (**F8**) attached to a bithiophene unit (**T2**). In order to study conformational changes of this copolymer we simulate some representative oligomers that differ by the conformation of bithiophene unity, *anti* or *syn*. The anti-conformation with the sulfur atoms of thiophenes on opposite sides presents energy somewhat smaller than the *syn*-conformation with the sulfur atoms on the same side. The simulation of the oligomers showed that the *syn*-conformation of bithiophene provides greater planarity of the chain and lower energy gap than the anti conformation, which can favor the transport of charges and generates a redshift in the absorption spectrum. These results are interesting for applications in OSCs. The results also indicated that the ratio of the **F8T2** copolymer in the *syn*-conformation to the anti-conformation may be increasing with the use of **DIO**. Our hypothesis was substantiated by TD-DFT (Time Dependent Density Functional Theory) calculations that provide the oscillator strength of the major electronic transitions of the oligomers and may be related to the experimental absorption spectrum. Another result that supported our hypothesis was the reduction of the energy barrier of bithiophene conformational transition influenced by **DIO**.

We also performed the simulation of block copolymers and molecules based on dioctylfluorene and thiophene, in which we change the composition ratio between the chemical units. In particular, we obtained a clear odd-even effect of the electric dipole moment as a function of the number of thiophenes (**T**) or bithiophenes in the *syn*-conformation (**T2-syn**). For n odd, we obtain a greater ground state dipole moment (μ_g), a

greater excited state dipole moment (μ_e) and greater difference between them $\Delta\mu_{ge} = |\mu_g - \mu_e|$. It is argued in the literature that higher values of $\Delta\mu_{ge}$ are related to greater intramolecular separation of the electron-hole pair (exciton), and this facilitates the exciton dissociation. From the calculation of exciton binding energy (E_b), obtained through the energy difference between the ionized state and the excited state, we confirm that higher values of $\Delta\mu_{ge}$ are related to lower values of E_b .

We also studied the effects related to the substitution of some hydrogen atoms for fluorine atoms in the chemical structure of three electron donor copolymers and one electron acceptor molecule. The results showed that the introduction of fluorine changes the charge density distribution, leading to a decrease of E_b . We also investigated the changes in the charge transport properties of materials using the Einstein relation and the semi-classical Marcus/Hush theory. We found that materials with fluorine atoms present higher mobility of charges due to the lower intramolecular reorganization energy and mainly to the greater intermolecular electronic coupling.

Finally, we performed a comparative study between fullerene acceptors molecules (FAs) and non-fullerene acceptor molecules (NFAs). The results showed that NFAs have E_b values considerably lower than FAs. This result was related to the structural differences between the molecules and the dielectric constant values. Another result obtained was that the intermolecular electronic coupling between linearly stacked molecules, which favors the appearance of energy bands, can influence E_b reduction. This is because the exciton has energy located between the frontier molecular orbitals, and the widening of these frontier levels due to intermolecular electronic coupling facilitates the exciton dissociation.

Keywords: Organic Semiconductors, Organic solar cells, Electronic structure, Density Functional Theory (DFT), Exciton binding energy, Conjugated polymers, Fullerenes, Non fullerene acceptors.

Apresentação

Nos últimos anos um grande esforço científico vem sendo feito em pesquisa e desenvolvimento de formas de obtenção de energia de fontes renováveis [1,2]. Com o intuito de aproveitar a luz solar, que é a maior fonte energética natural em nosso planeta, as células solares orgânicas OSCs (do inglês, “organic solar cells”), também chamadas de dispositivos fotovoltaicos orgânicos OPVs (do inglês, “*organic photovoltaic devices*”), convertem energia solar em energia elétrica e estão sendo amplamente estudadas [3]. A principal característica de uma célula solar orgânica é possuir, em sua camada ativa (a parte da célula solar em que a luz deve ser absorvida), materiais semicondutores orgânicos (baseados em carbono). Os materiais semicondutores orgânicos são conhecidos por serem constantemente remodelados pelos químicos sintéticos, tornando-os uma grande aposta para o desenvolvimento de melhores células solares orgânicas no futuro [4]. Além disso, os semicondutores orgânicos também podem ser empregados em outros dispositivos optoeletrônicos como diodos emissores de luz OLEDs [5,6] (do inglês, “*organic light emitting diodes*”) e transistores de efeito de campo OFETs [7,8] (do inglês, “*organic field-effect transistor*”). Portanto, o aprimoramento no uso desses materiais está em constante desenvolvimento, tornando-se uma imensa área de pesquisa.

As principais vantagens em utilizar semicondutores orgânicos (em vez dos inorgânicos), está na facilidade de processamento e manuseio do material. Colocando o silício como principal exemplo de semicondutor inorgânico, apesar de ser abundante na Terra, apenas os compostos de silício podem ser encontrados na natureza. Dessa forma, para obtenção do silício isolado dos outros materiais, é necessário um processo de purificação extremamente rigoroso e, posteriormente um ambiente livre de contaminantes para o seu manuseio durante a confecção dos dispositivos. Já os semicondutores orgânicos são fáceis de se manusear, com o uso de solventes, e são mais tolerantes à contaminação [9]. Outra vantagem é o potencial de utilização em substratos leves e flexíveis sem comprometer a característica semicondutora do material, permitindo a criação de produtos inovadores [10].

Nesta tese de doutorado mostraremos nossos estudos teóricos com semicondutores orgânicos. Dentre os materiais que serão estudados estão os copolímeros conjugados e pequenas moléculas conjugadas. O objetivo geral deste trabalho é investigar as propriedades ópticas, elétricas e de conformação dos semicondutores orgânicos tendo em vista a descrição

dos processos fotofísicos relacionados diretamente com o desempenho das células solares orgânicas. Pretendemos, com esse trabalho, propor novas ideias que aumentem o conhecimento na área dos materiais semicondutores orgânicos e ajudem o aperfeiçoamento das células solares orgânicas. Em nossas investigações utilizamos uma ferramenta muito útil no estudo de materiais, que são os métodos de química quântica (ou química teórica). Os resultados obtidos nas simulações serão comparados em alguns casos com resultados experimentais cedidos pelos nossos colaboradores do DiNE (Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados), vinculado ao Departamento de Física da UFPR (Universidade Federal do Paraná), e em outros casos com resultados experimentais ou teóricos obtidos da literatura.

Esta tese de doutorado está organizada como se segue:

No capítulo 1 serão apresentados os semicondutores orgânicos, onde serão discutidos conceitos fundamentais e algumas de suas principais características que possibilitam sua utilização em células solares orgânicas.

No capítulo 2 estudaremos as possíveis mudanças conformacionais induzidas em polímeros conjugados por solventes aditivos (solventes minoritários), que são acrescentados ao solvente principal para confecção do filme polimérico. O copolímero utilizado nesse estudo foi o **F8T2** que possui uma unidade de dioctilfluoreno (**F8**) e duas unidades de tiofeno (**T2**) em seu mero.

No capítulo 3 faremos uma investigação das propriedades eletrônicas e estruturais de pequenas moléculas e copolímeros em bloco, em que variamos a fração relativa de unidades de fluoreno e tiofenos na composição dos materiais.

No capítulo 4 estudaremos os efeitos relacionados a substituição de alguns átomos de hidrogênio por átomos de flúor na estrutura química de copolímeros e moléculas, uma prática que tem sido muito utilizada para aumentar a eficiência de células solares.

No capítulo 5 investigaremos algumas das principais diferenças entre moléculas aceitadoras de elétrons derivadas de fulerenos e não derivadas de fulereno. A partir dos resultados obtidos, faremos algumas sugestões para explicar a alta eficiência de células solares orgânicas que utilizam determinadas moléculas aceitadoras de elétrons não derivadas de fulereno.

No capítulo 6 apresentaremos as conclusões e sugestões para trabalhos futuros.

No apêndice A descrevemos detalhes relacionados as células solares orgânicas para o

leitor que desejar entender um pouco mais a fundo sua estrutura e funcionamento.

No apêndice B descrevemos as bases teóricas dos métodos de química quântica empregados nesta tese e que são amplamente utilizados como ferramenta no estudo de materiais.

No apêndice C destacamos três artigos publicados em revistas científicas resultantes dos estudos realizados ao longo do processo de doutoramento. Um artigo é resultante das investigações expostas no capítulo 2, outro artigo é resultante dos resultados do capítulo 3 e o terceiro artigo é fruto de colaboração com o grupo experimental DiNE e não está diretamente relacionado ao conteúdo principal desta tese.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução.....	14
1.1 Polímeros conjugados.....	14
1.2 Pequenas moléculas aceitadoras.....	21
1.3 Métodos de simulação.....	25
Capítulo 2 - Efeitos do Solvente Aditivo DIO na Conformação do Copolímero F8T2.....	27
2.1 Introdução.....	27
2.2 Resultados das simulações do copolímero F8T2.....	28
2.3 Possíveis efeitos do solvente aditivo DIO no copolímero F8T2.....	35
Capítulo 3 - Propriedades Eletrônicas de Pequenas Moléculas e Copolímeros Variando a Fração entre Unidades de Fluoreno e Tiofeno.....	41
3.1 Introdução.....	41
3.2 Métodos de simulação.....	42
3.3 Pequenas moléculas A-D-A baseadas em fluoreno e tiofeno.....	43
3.4 Copolímeros em bloco baseados em fluoreno e tiofeno.....	48
3.5 Cálculo da energia de ligação do éxciton.....	55
Capítulo 4 - Efeitos da Adição de Flúor na Estrutura Química de Copolímeros e da Molécula Aceitadora de Elétrons ITIC.....	60
4.1 Introdução.....	60
4.2 Métodos de simulação.....	63
4.3 Efeitos da introdução do flúor nos oligômeros.....	69
4.4 Transporte de buracos.....	73
4.5 Efeitos da introdução do flúor no ITIC.....	76
4.6 Transporte de elétrons.....	79
4.7 Conclusões.....	81
Capítulo 5 - Estudo Comparativo entre Moléculas Aceitadoras Derivadas de Fullerenos e não Derivadas de Fullerenos.....	82
5.1 Introdução.....	82
5.2 Resultados.....	85
5.3 Discussões.....	93

5.4 Conclusões.....	104
Capítulo 6 - Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros.....	105
Apêndice A - Células solares orgânicas.....	109
Apêndice B - Métodos de Química Teórica.....	115
Introdução.....	115
Método Hartree-Fock.....	116
Métodos Semiempíricos.....	120
Teoria do Funcional da Densidade.....	120
Métodos teóricos de solvatação.....	125
Apêndice C - Artigos Publicados.....	127
Discutidos nesta Tese.....	127
Não discutido nesta Tese.....	127
Referências	128

Capítulo 1 - Introdução

Neste capítulo apresentaremos os materiais semicondutores orgânicos, em especial polímeros e pequenas moléculas conjugadas. Discutiremos alguns conceitos fundamentais e as principais características que possibilitam a utilização desses materiais em células solares orgânicas.

1.1 Polímeros conjugados

Os polímeros conjugados deixaram de ser materiais com baixa condutividade elétrica em 1977, quando Heeger, MacDiarmid e Shirakawa, constataram que o polímero poliacetileno (figura 1.1) apresentava um grande aumento de condutividade elétrica ao serem inseridas quantidades controladas de iodo em sua estrutura (processo conhecido como dopagem) [11]. Essa descoberta permitiu que surgissem uma gama de novas aplicações tecnológicas com esses materiais. Dessa forma, iniciou-se um novo ramo na ciência e tecnologia, a dos semicondutores orgânicos, rendendo o prêmio Nobel de Química aos seus descobridores em 2000. Esses materiais estão em constante desenvolvimento e diferentes tipos de estruturas estão sendo sintetizadas em laboratório, com o intuito de melhorar uma propriedade específica, ou gerar uma nova propriedade.

A principal característica dos polímeros conjugados é a alternância de ligações simples e duplas entre átomos de carbono ao longo da cadeia polimérica, veja o exemplo dos polímeros Trans-Poliacetileno e Trans-Politifeno na figura 1.1. Essa característica origina-se da hibridização sp^2 dos átomos de carbono.

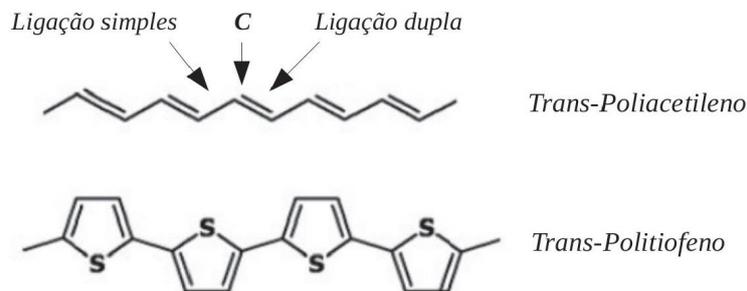


Figura 1.1: Exemplos de dois polímeros conjugados. Na figura “C” e “S” simbolizam átomos de carbono e enxofre.

Na hibridização sp^2 , os átomos de carbono possuem três orbitais híbridos sp^2 que estão localizados no mesmo plano e um orbital remanescente p_z perpendicular a esse plano. Uma ligação π é formada pela sobreposição dos orbitais p_z adjacentes e uma ligação σ entre orbitais sp^2 no plano, veja a figura 1.2a. A grande sobreposição dos orbitais atômicos através da ligação σ causa um grande deslocamento da energia do orbital molecular ligante σ (sobreposição construtiva) e anti-ligante σ^* (sobreposição destrutiva). O orbital molecular ligante no estado fundamental está ocupado por dois elétrons e o anti-ligante vazio. A sobreposição dos orbitais p_z , por ser menos intensa, causa um deslocamento menor das energias dos orbitais moleculares ligante (π) e anti-ligante (π^*), veja a figura 1.2b.

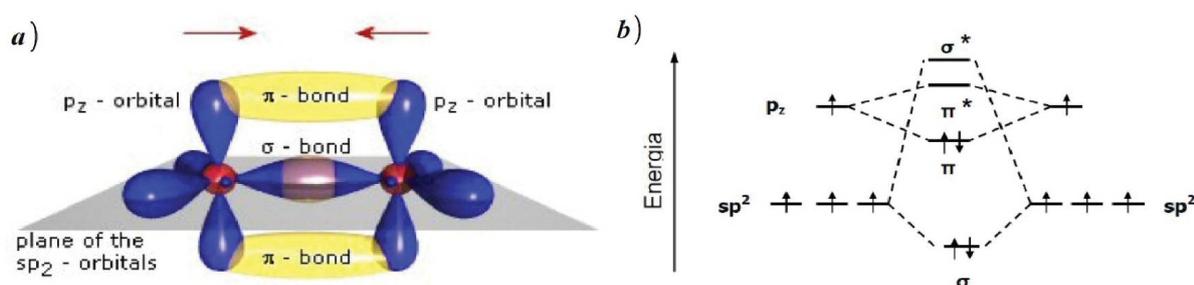


Figura 1.2: Ligação dupla entre átomos de carbono a) Orbitais e ligações químicas da molécula. b) Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais da molécula após a ligação (imagens adaptadas de <http://www.orgworld.de/>).

A interação de orbitais π , entre várias ligações de carbono ao longo de uma cadeia, gera uma deslocalização do elétron e produz uma distribuição de estados eletrônicos como se fosse uma estrutura de banda. A diferença energética entre o orbital molecular mais alto ocupado (HOMO – “highest occupied molecular orbital”) que está relacionado ao estado π ligante, e o orbital molecular mais baixo desocupado (LUMO – “lowest unoccupied molecular orbital”) que está relacionado ao estado π^* anti-ligante, é chamada de banda proibida ou “*gap*” de energia. Para polímeros conjugados essa diferença de energia normalmente se encontra na faixa visível do espectro eletromagnético, tornando os materiais ativos opticamente, tanto emitindo quanto absorvendo luz. Os orbitais moleculares HOMO e LUMO equivalem ao fundo da banda de valência e condução em semicondutores inorgânicos cristalinos. Um exemplo ilustrativo da formação das bandas de energia pode ser visto para o caso da molécula de benzeno na figura 1.3.

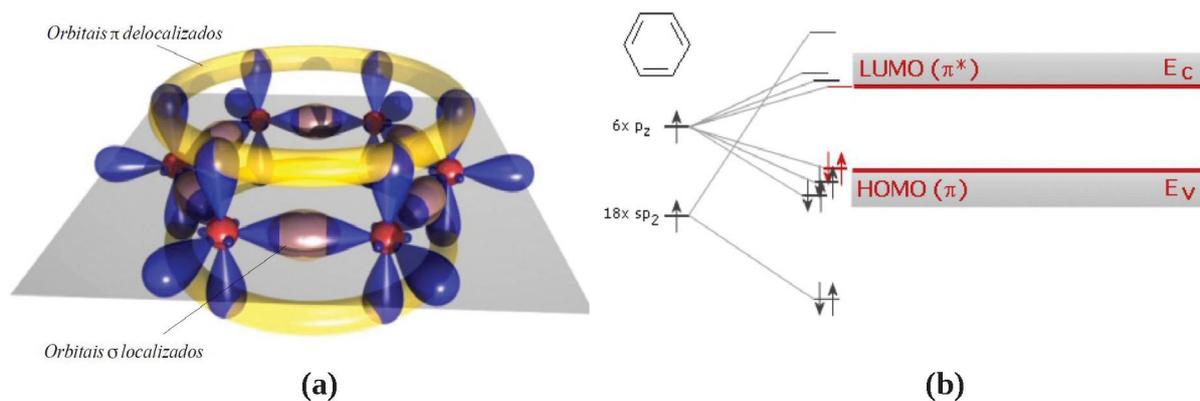


Figura 1.3: Molécula de benzeno a) Orbitais e ligações químicas da molécula. b) Desdobramento dos níveis de energia dos orbitais da molécula, onde estão em destaque o HOMO, orbital mais alto ocupado e o LUMO, orbital mais baixo desocupado (imagens adaptadas de <http://www.orgworld.de/>).

Para os polímeros conjugados a energia dos níveis HOMO e LUMO está fortemente relacionada ao comprimento da cadeia, planaridade e eventuais defeitos estruturais [12]. Esse tipo de morfologia desorganizada (sólido amorfo), provoca uma desordem espacial nos estados eletrônicos e produz variações locais em suas energias (desordem energética) [13].

Devido a baixa constante dielétrica dos polímeros conjugados, a absorção de um fóton leva à formação de um éxciton. O conceito de éxciton foi primeiramente proposto por Yakov Frenkel em 1931 [14], e já é bem conhecido em várias áreas da física. O éxciton é definido como o par entre o elétron excitado para um estado de maior energia e o vazio deixado no local em que ele se encontrava. O vazio em que o elétron se encontrava pode ser tratado como uma partícula, comumente chamada de buraco, com uma carga elementar positiva. Considerando um modelo hidrogenóide, a energia coulombiana de ligação do par elétron-buraco é dada por:

$$E_b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r}, \quad (1.1)$$

onde e é a carga elementar, r a distância entre as cargas, ϵ é constante dielétrica do meio e ϵ_0 a constante dielétrica do vácuo [15]. Dependendo do meio, devido à constante dielétrica, a energia de ligação coulombiana do éxciton pode ser mais ou menos intensa, influenciando também na distância entre o par elétron-buraco. Após a formação dos éxcitons, eles podem recombinar-se de forma vibracional (não radiativa) ou emitindo um fóton (radiativa) [16]. Uma terceira possibilidade é o éxciton dissociar-se, gerando cargas livres.

Caso ocorra a dissociação dos éxcitons e um campo elétrico esteja atuando no material, os elétrons seguem no sentido contrário do campo elétrico enquanto que os buracos seguem no mesmo sentido desse campo.

O transporte de carga em polímeros conjugados é muito influenciado pela morfologia do filme polimérico e se dá por um processo conhecido como *hopping* [17], que é o tunelamento quântico entre níveis localizados de energia pela absorção ou emissão de fônons (quantum de vibração da rede em um sólido) (figura 1.4). A condutividade por *hopping* faz com que a mobilidade dos portadores de carga seja menor quando comparada à mobilidade dos portadores de carga de semicondutores inorgânicos convencionais. No capítulo 4 veremos uma forma que tem sido bastante utilizada para descrição da mobilidade por *hopping*, através da relação de Einstein que fornece a mobilidade de elétrons ou buracos e da relação de Marcus/Hush que fornece a taxa de transferência de carga entre sítios adjacentes [17,18].

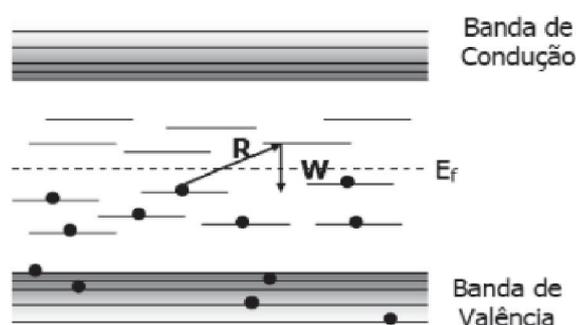


Figura 1.4: Esquema de níveis eletrônicos de um semicondutor amorfo para demonstrar a condutividade por *hopping*. Temos que, E_f é a energia de Fermi, R é a distância espacial e W é a distância energética entre os estados de energia (imagem adaptada de [12]).

Apesar da aparente desvantagem dos polímeros conjugados relacionada ao transporte de cargas, um dos principais fatores que os tornaram populares em diversas áreas da ciência é o seu fácil manuseio, uma vez que são solúveis em solventes orgânicos. A solubilidade depende muito dos fatores estruturais do material utilizado, como seu grau de polimerização, tamanho e rigidez da cadeia, polarizabilidade, interações intermoleculares, entre outros [19]. Bons solventes para esses materiais possibilitam a formação de um bom filme polimérico, o que pode, por exemplo, maximizar sua condutividade de cargas. Portanto, encontrar um bom solvente é o primeiro passo nos processos de manipulação desses materiais. Atualmente, alguns trabalhos pioneiros estão visando a substituição dos solventes halogenados que são largamente utilizados, mas possuem alta toxicidade, por solventes ecológicos [20].

O filme polimérico irá se formar após o processo de evaporação do solvente. Caso a evaporação ocorra muito rapidamente, o filme polimérico pode ser formado com as cadeias poliméricas excessivamente desorganizadas, prejudicando o transporte de cargas. Para lidar com esse problema, uma prática conhecida como tratamento térmico (em torno de 200 °C) tem sido muito utilizada. O tratamento térmico, após a formação do filme, fornece energia adicional ao sistema, podendo ajudar na acomodação das cadeias poliméricas, melhorando a morfologia do filme e aumentando a condutividade de cargas [21,22]. Outro método que tem sido utilizado para melhorar as propriedades do filme polimérico é a introdução de solventes minoritários, também conhecidos como solventes aditivos, que são misturados ao solvente principal [23,24]. A principal característica desses solventes aditivos é possuir uma temperatura de evaporação maior que a do solvente principal. Essa característica faz com que o solvente aditivo demore mais para evaporar que o solvente principal. Esse tempo maior em contato com o polímero no processo de formação do filme pode ajudar na acomodação das cadeias melhorando a morfologia. Dessa forma, a utilização de solventes aditivos tem um efeito final parecido com o tratamento térmico do filme. Entretanto, pensando em processos industriais que envolvem grandes quantidades de material, a energia gasta para elevar a temperatura pode ser uma desvantagem do tratamento térmico quando comparado com a utilização de solventes aditivos.

Os polímeros em geral e os polímeros conjugados em particular podem ser classificados basicamente em dois tipos. Caso possuam apenas um grupo químico em sua unidade de repetição, chamada de mero, ele é considerado um homopolímero. Caso possua dois ou mais grupos químicos em seu mero, ele é considerado um copolímero [19]. O homopolímero mais estudado para células solares é o poli-3-hexil-tiofeno (**P3HT**) mostrado na figura 1.5. Diversos trabalhos pioneiros com **P3HT** foram fundamentais para o aperfeiçoamento de células solares orgânicas. O tratamento térmico, foi utilizado pela primeira vez em 2005 por Heeger *et. al.* [25] melhorando o empilhamento das cadeias poliméricas do **P3HT**, o que proporcionou um grande aumento da mobilidade de cargas no material e conseqüentemente um aumento da eficiência de conversão de potência. A eficiência de conversão de potência relaciona a potência elétrica máxima gerada pelo dispositivo com a potência de luz incidente, sendo este o principal parâmetro para mensurar o desempenho do dispositivo fotovoltaico (a caracterização das células solares pode ser vista em detalhes no Apêndice A). Na figura 1.5 apresentamos mais dois exemplos de homopolímeros bastante estudados, o **P3HDTT** e o **MDMO-PPV**.

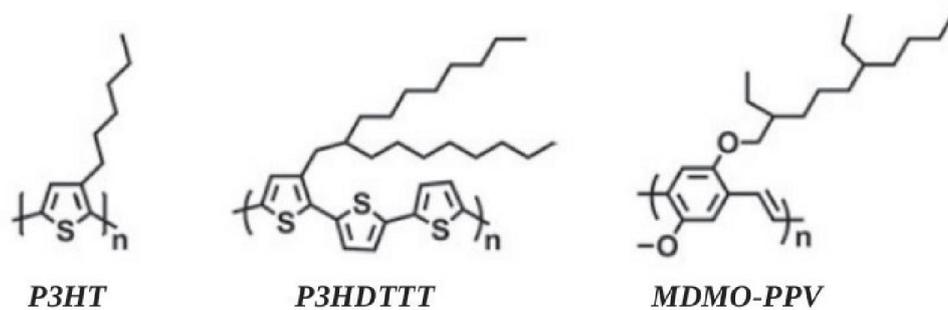


Figura 1.5: Estrutura química de três polímeros conjugados. Na figura “S” e “O” simbolizam átomos de enxofre e oxigênio (imagem adaptada de [22]).

Pensando em aumentar ainda mais a eficiência das células solares, novos polímeros mais complexos foram sintetizados. Dentre esses novos materiais, um dos que mais deram certo foram os copolímeros constituídos da combinação de dois grupos químicos com eletroafinidades distintas, sendo um grupo químico com característica doadora de elétrons (D) e outro grupo químico com característica aceitadora de elétrons (A) (no inglês conhecidos como “*donor-acceptor copolymers*”). O nível de energia mais alto ocupado HOMO do copolímero depende principalmente de sua unidade doadora de elétrons e o nível de energia mais baixo desocupado LUMO depende principalmente de sua unidade aceitadora de elétrons, veja um esquema desse efeito na figura 1.6a. Essa forma de construção do material proporcionou uma diminuição do *gap* de energia, levando à absorção de uma faixa maior do espectro solar [19], veja a figura 1.6b que mostra a fração de luz absorvida como função do *gap* de energia dos materiais.

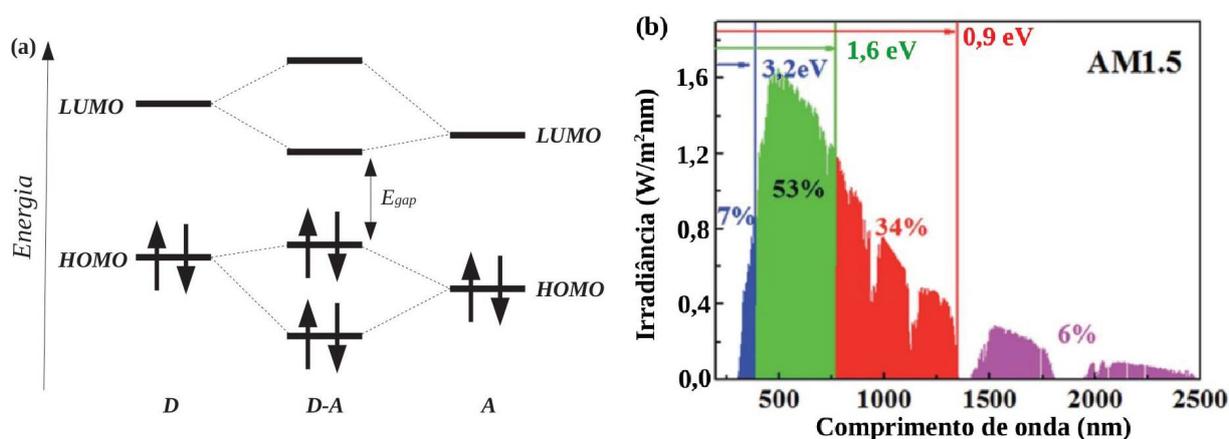


Figura 1.6: (a) Esquema dos níveis de energia na formação de um copolímero D-A. (b) Espectro de emissão solar na superfície da terra com um ângulo de incidência igual a 48,2° em relação à incidência direta (AM1.5) e a fração de luz absorvida como função do *gap* de energia dos materiais (imagem adaptada da Ref. [26]).

Várias combinações de grupos químicos podem ser feitas para o surgimento de um copolímero D-A. O tiofeno e o tiofeno fundido, figura 1.7 a e b, possuem um caráter doador de elétrons. Devido a versatilidade desses dois grupos químicos, eles desempenham um papel muito importante na construção de novos copolímeros. Derivados de bifenilo, figura 1.7c, também são muito utilizados em copolímeros, sendo o fluoreno um dos mais populares. Neste trabalho lidaremos bastante com o copolímero que é a combinação de um fluoreno e dois tiofenos, chamado de **F8T2** (poli[9,9'-dioctil-fluoreno-cotiofeno]), figura 1.7d. Encontra-se na literatura a aplicação do **F8T2** em diodos emissores de luz [27,28], transistores de efeito de campo [7,8,29] e também células solares [30–32], sendo portanto um material que possui grande versatilidade. No capítulo 2 estudaremos através de métodos de química quântica as possíveis mudanças conformacionais do copolímero **F8T2** devido a interação com o solvente aditivo **DIO** (1,8 diiodo-octano - figura 1.7e). Esperamos que nossas análises ajudem na compreensão dos mecanismos envolvidos na interação entre o copolímero e o solvente aditivo, importantes para confecção de células solares orgânicas mais eficientes no futuro.

No processo de desenvolvimento de novos copolímeros foi verificado que inteligentes modificações no design desses materiais são fundamentais para melhorar suas propriedades ópticas e elétricas. Uma estratégia que tem sido bastante utilizada é o acréscimo do flúor na estrutura química do material [33]. Por exemplo, com a substituição de alguns átomos de hidrogênio por flúor a afinidade eletrônica do material diminui sem a necessidade de adicionar grupos laterais específicos na cadeia polimérica que proporcionariam esse mesmo efeito [34]. A diminuição de grupos laterais em copolímeros pode melhorar o empacotamento das cadeias e favorecer o transporte eletrônico. Importante mencionar que os grupos laterais não podem ser totalmente eliminados pois possuem a função de tornar os copolímeros solúveis em solventes orgânicos. No capítulo 4 estudaremos os efeitos relacionados a substituição de alguns átomos de hidrogênio por flúor em copolímeros e também em uma pequena molécula aceitadora de elétrons.

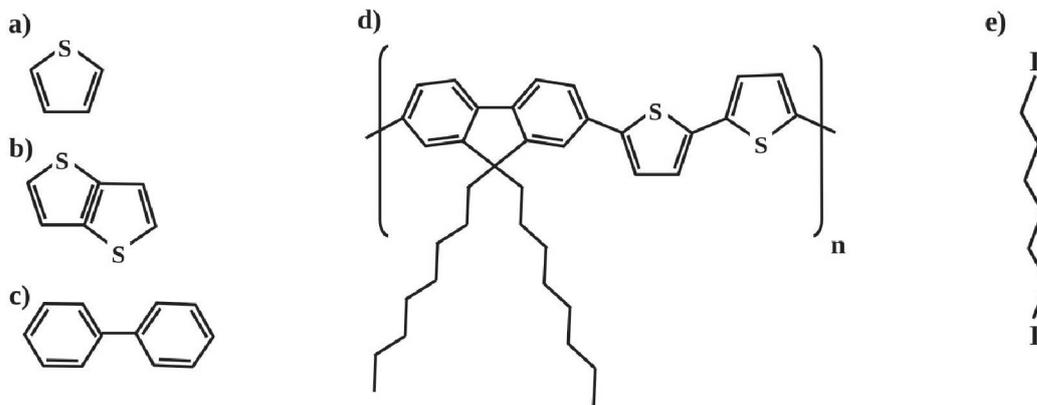


Figura 1.7: Estrutura química do (a) tiofeno, (b) tiofeno fundido, (c) bifenilo, (d) **F8T2** e (e) **DIO**. Na figura “S” e “I” simbolizam átomos de enxofre e iodo.

1.2 Pequenas moléculas aceitadoras

Ao longo dos anos, o avanço das OSCs (do inglês, “*organic solar cells*”) esteve principalmente relacionado ao desenvolvimento de novos materiais semicondutores para utilização na camada ativa [10]. Geralmente, empregam-se dois tipos de materiais semicondutores orgânicos na camada ativa que se distinguem pelo potencial eletroquímico [35]. O material com o menor potencial de ionização (IP – energia necessária para remoção de um elétron) é chamado de doador (D) de elétrons e o material com maior afinidade eletrônica (EA – energia liberada para adição de um elétron) é chamado de aceitador (A) de elétrons [36]. Na interface entre D/A os éxcitons são mais facilmente dissociados. A diferença de EA entre os materiais da camada ativa promove transferência de elétrons do doador fotoexcitado (D^*) para o aceitador ($D^* \rightarrow A$). Esse processo é conhecido como transferência de elétrons fotoinduzidos, PET (do inglês, “*photoinduced electron transfer*”), que é conhecido como Canal I para a geração de fotocorrente em OSCs [36]. A diferença de IP entre os materiais da camada ativa promove a transferência de buracos do aceitador fotoexcitado (A^*) para o doador ($A^* \rightarrow D$) [37]. Esse processo é conhecido como transferência de buracos fotoinduzidos, PHT (do inglês, “*photoinduced hole transfer*”), chamado de Canal II para a geração de fotocorrente (veja um diagrama de energia simplificado na figura 1.8) [36,38]. Na literatura, a diferença entre os potenciais eletroquímicos dos materiais da interface D/A é geralmente chamada de *driving force*. No caso da diferença entre a afinidade eletrônica, $\Delta G_e = EA_D - EA_A$, denomina-se *driving force* para transferência de elétrons. No caso da diferença entre o potencial de ionização, $\Delta G_h = IP_D -$

IP_A , denomina-se *driving force* para transferência de buracos [3]. Em ΔG o subscrito *e* está associado a elétrons e o subscrito *h* está associado a buracos.

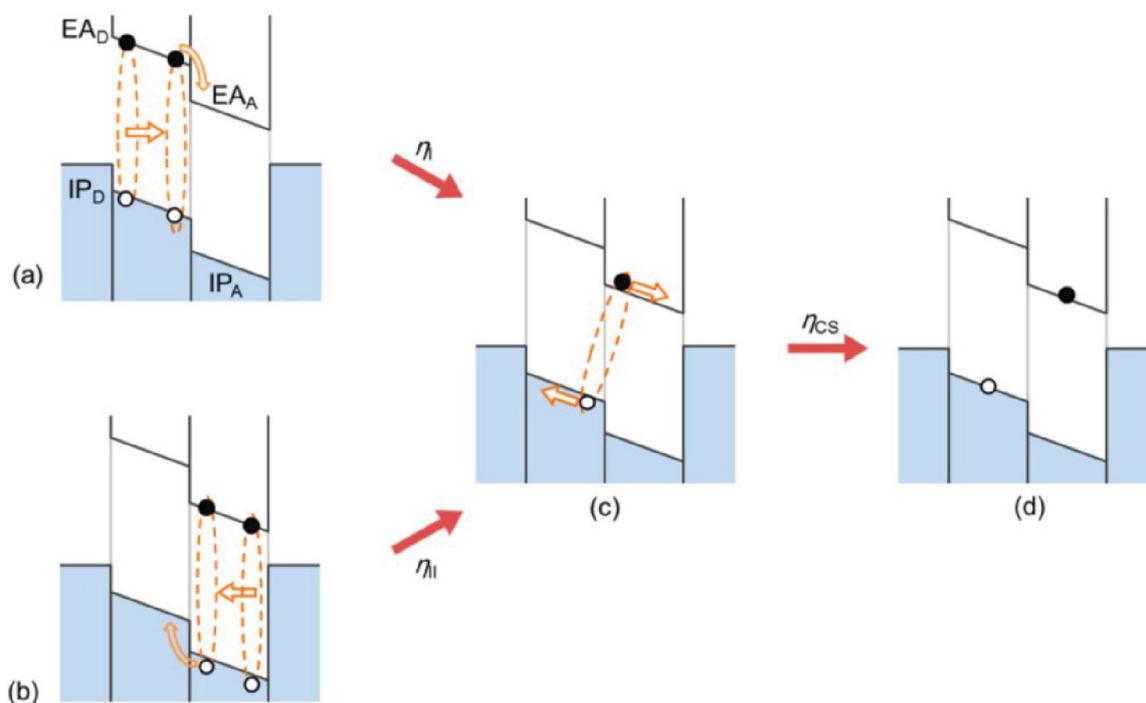


Figura 1.8 - (a) Representa o Canal I para geração da fotocorrente (PET), para sua ocorrência é necessário que $EA_A - EA_D$ seja maior que a energia de ligação do éxciton no doador, sendo η_I a eficiência da transferência de elétrons. (b) Representa o Canal II para a geração da fotocorrente (PHT), para sua ocorrência é necessário que $IP_A - IP_D$ seja maior que a energia de ligação do éxciton no aceitador, sendo η_{II} a eficiência da transferência de buracos. Nas laterais da camada ativa estão sendo representados os eletrodos de coleta. (c) Representa o estado interfacial de transferência de carga. (d) Representa as cargas livres provenientes da dissociação do éxciton. η_{CS} representa a eficiência da geração de cargas livres. Figura adaptada da Ref. [36].

Para que o processo fotovoltaico ocorra de forma eficiente, os éxcitons devem ser gerados em uma região próxima da interface D/A. Caso sejam gerados em uma região afastada da interface, é provável que ocorra a recombinação do éxciton de forma radiativa ou não-radiativa [39]. Esse efeito, que é prejudicial ao bom funcionamento das OSCs, ocorre devido ao baixo comprimento de difusão dos éxcitons em semicondutores orgânicos, que é da ordem de 5-10 nm [40]. Isso demonstra a importância da morfologia dos materiais que compõem a camada ativa. O processo de fotogeração de cargas livres na região da interface D/A está ilustrado na

figura 1.9. Do ponto de vista estrutural, um grande avanço foi obtido com a utilização de heterojunções de volume [41], em que a camada ativa é produzida através de uma única solução contendo o material doador e aceitador de elétrons. Esse tipo de morfologia aumenta a área ativa de absorção de luz e minimiza a distância de difusão excitônica até as interfaces [39]. A heterojunção de volume contrasta com a heterojunção em bicamada em que os materiais doador e aceitador são sobrepostos para formar a camada ativa, veja a figura 1.10.

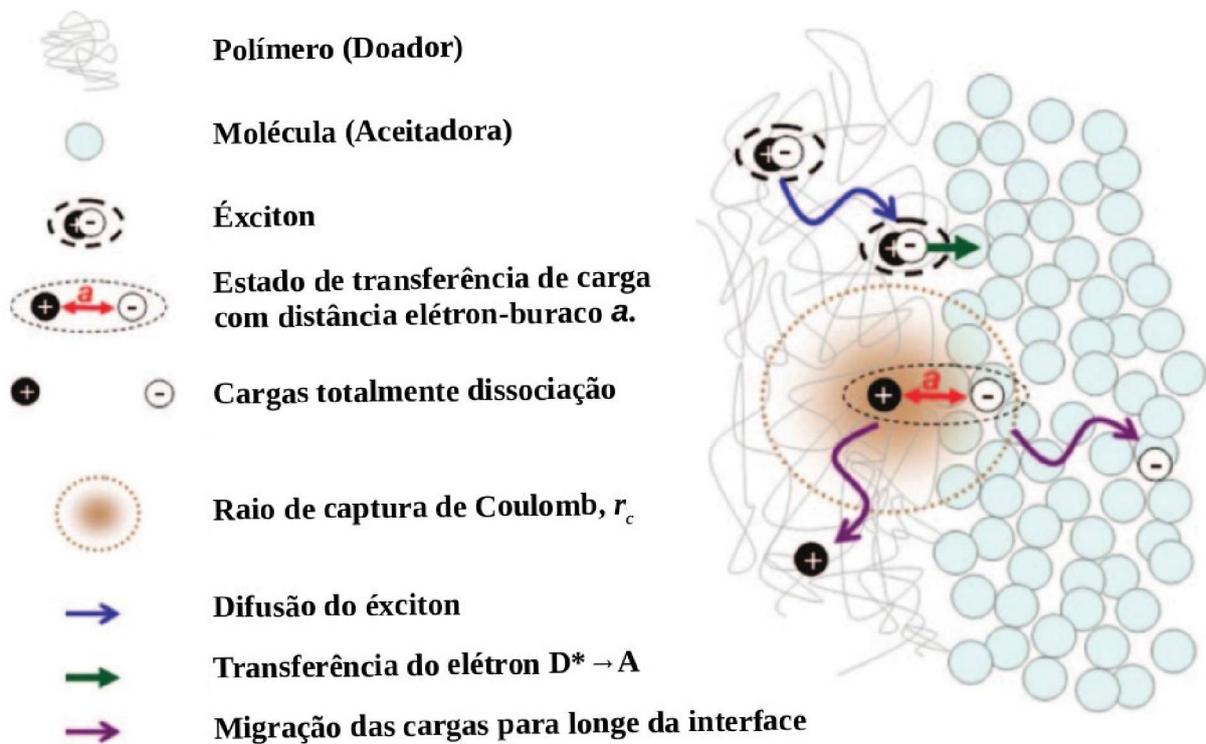


Figura 1.9 - Esquema do processo de fotogeração de cargas livres na região da interface D/A. O éxciton singlete gerado no Polímero (D), difunde até a interface D/A formando o estado de transferência de carga. O éxciton pode ser considerado dissociado caso a distância entre elétron-buraco a seja igual ao raio de captura de Coulomb, r_c , também conhecido como raio de Onsager (r_c corresponde ao valor de r em que a energia de ligação do éxciton, $E_b = e^2 / 4\pi\epsilon\epsilon_0 r$, iguala-se a energia térmica média $k_B T$). Por simplicidade r_c está sendo considerado esférico (isotrópico), mas na prática é esperada uma dependência anisotrópica. O mesmo processo de fotogeração de cargas livres ocorre para o éxciton singlete gerado na Molécula (A). Figura adaptada da Ref. [42].

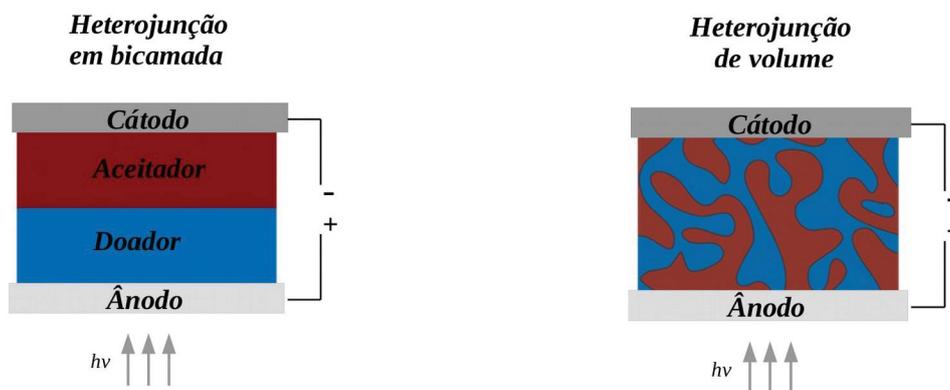


Figura 1.10 - Esquema ilustrativo de duas estruturas para a camada ativa de células solares orgânicas.

Nos últimos anos a maioria dos trabalhos com OSCs focaram no desenvolvimento de novos materiais semicondutores doadores de elétrons, geralmente copolímeros conjugados [10,43]. Pouco se debatia com relação aos aceitadores de elétrons, em que predominantemente utilizava-se os derivados de fulerenos (veja a figura 1.11) devido, principalmente, as propriedades superiores relacionadas ao transporte de cargas [44]. Entretanto, os aceitadores derivados de fulerenos FAs (do inglês, “*Fullerene Acceptors*”) possuem algumas desvantagens como baixa absorção luminosa, dificuldade de funcionalização e alto custo de produção [45]. Apenas mais recentemente, no ano de 2015, surgiu um novo tipo de molécula aceitadora que, aplicada em OSCs, obteve eficiência de conversão de potência equivalente as obtidas com FAs [46]. Esse novo aceitador conhecido com **ITIC** (veja a figura 1.11) é composto por um núcleo fundido por sete anéis (indacenoditieno[3,2-b]tiofeno) (IT), com grupos INCN (2-[3-oxo-2,3-diidroinden-1-ylidene]malononitrile) nos terminos da estrutura e quatro grupos laterais (4-hexilfenil). Atualmente, células solares orgânicas produzidas com os chamados aceitadores não-fulereno NFAs (do inglês, “*Non-Fullerene Acceptors*”) apresentam maior eficiência de conversão de potência que as produzidas com aceitadores derivados de fulerenos [45,47,48].

Recentemente, foi obtido um dos maiores resultados de eficiência de conversão de potência de 14% para as células solares orgânicas utilizando um derivado de **ITIC** com flúor, o **ITIC-4f**, veja a figura 1.11 [49]. Muitos outros NFAs tem sido sintetizados e aplicados em OSCs, mostrando o grande interesse nesses novos materiais [50]. Foi visto que os NFAs apresentam características importantes para um bom funcionamento das células solares como transferência de carga ultra rápida [51], baixa recombinação de cargas [52], alta fotocorrente [50] e melhor estabilidade morfológica [53]. A estabilidade morfológica é um fator determinante para aumentar a vida útil das células solares, proporcionando o menor decréscimo na eficiência

com o passar do tempo de exposição solar. Com isso, espera-se que, no futuro, a utilização dos NFAs possa tornar mais viável a produção comercial de OSCs em larga escala [54]. Ainda não se sabe descrever completamente os principais fatores que levam a maior eficiência das OSCs que utilizam NFAs em comparação com FAs [55]. No capítulo 5 entraremos mais a fundo nessa questão através de um estudo comparativo entre FAs e NFAs.

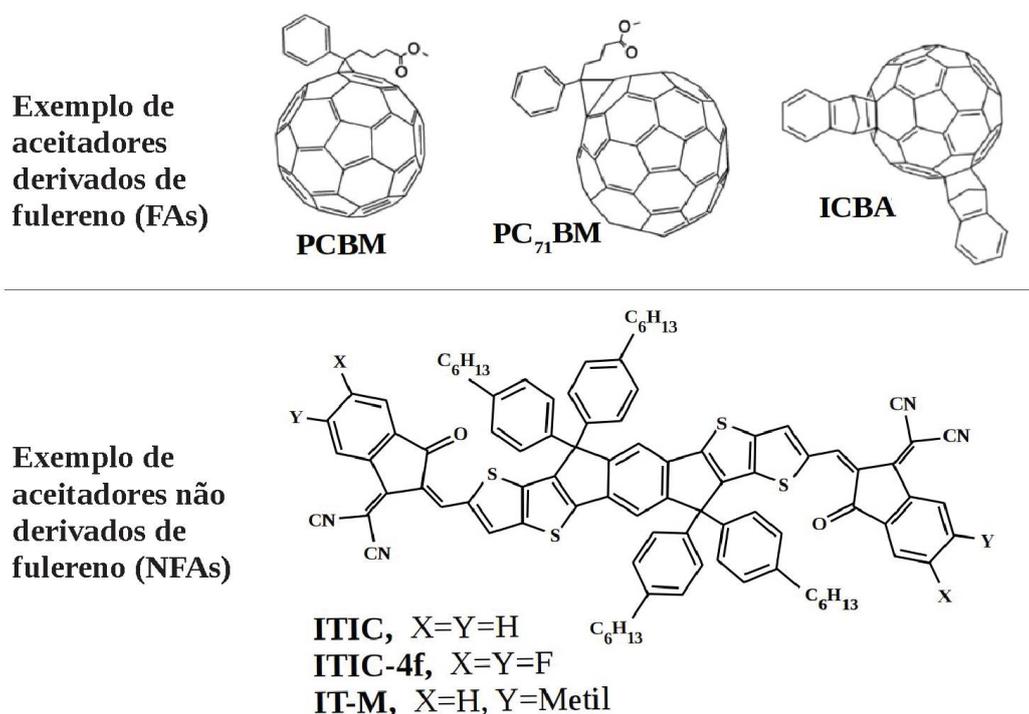


Figura 1.11 - Estrutura química de moléculas aceitadoras de elétrons utilizadas em células solares orgânicas.

1.3 Métodos de simulação

No processo de estudo e desenvolvimento de novos materiais uma ferramenta que vem sendo muito utilizada é a química teórica [56]. Com ela é possível entender e prever as interações químicas entre os átomos, nos fornecendo bases para compreensão da física dos materiais em escala macroscópica [57,58]. Neste trabalho o principal método que iremos empregar em nossas análises será a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) que rendeu o prêmio Nobel de Química de 1998 a Walter Kohn pela grande contribuição em seu desenvolvimento, juntamente com John A. Pople por seu relevante trabalho para o desenvolvimento de métodos computacionais de química quântica.

A densidade eletrônica há muito tempo vem sendo usada e aperfeiçoada na descrição de sistemas eletrônicos por diversos cientistas importantes como Drude, Sommerfeld, Thomas, Fermi e Dirac. Entretanto, o seu uso foi rigorosamente legitimado a partir do trabalho de Hohenberg e Kohn de 1964 [59], que formam a base do formalismo. Posteriormente, Kohn e Sham, movidos pelo fato das interações coulombianas serem de longo alcance, realizaram algumas modificações no Hamiltoniano que descreve a dinâmica do sistema em questão, o qual passou a ter um termo dos elétrons que não interagem somado a um potencial local efetivo, chamado de potencial efetivo de Kohn-Sham [60]. Dessa forma, para obter o potencial efetivo de Kohn-Sham é preciso ter em mãos o funcional de troca e correlação eletrônica. Atualmente muitos funcionais utilizados são misturas de vários tipos e por isso são conhecidos como funcionais híbridos, chegando a misturar uma fração da energia de troca obtida pelo Método Hartree-Fock e também parâmetros experimentais, constituindo uma forma semiempírica de tratar o problema.

No tratamento de sistemas dinâmicos, a DFT foi estendida por Runge e Gross [61] através da complementação dos teoremas Hohenberg e Kohn, dando origem ao cálculo TD-DFT (do inglês “Time Dependent Density Functional Theory”). A TD-DFT é utilizada para investigar as mudanças nas propriedades moleculares na presença de potenciais dependentes do tempo, como interações com o campo eletromagnético. Essa ferramenta é muito importante para obtenção de estados excitados de moléculas e também dos espectros de absorção e emissão.

No Apêndice B desta Tese será apresentada uma descrição mais detalhada sobre o Método Hartree-Fock e a Teoria do Funcional da Densidade e alguns comentários sobre os Métodos Semiempíricos e os Métodos Teóricos de Solvatação.

Os códigos computacionais utilizados neste trabalho foram em alguns casos implementados com o software de química computacional Gaussian03 [62] e em outros casos implementados com uma versão mais atual, o Gaussian09 [63], que possui um conjunto maior de funcionais híbridos com correções de longo alcance importantes no tratamento de interações intermoleculares (entre duas ou mais moléculas). Também possui novas funcionalidades como, por exemplo, cálculo da geometria do estado excitado de moléculas. As simulações foram realizadas nos ambientes computacionais disponibilizados pelo Centro de Computação Científica e Software Livre (C3SL) vinculado ao Departamento de Informática da UFPR, pelo Centro Nacional de Processamento de Alto Desempenho em São Paulo (CENAPAD-SP) e também pelo Departamento de Física da UFPR.

Capítulo 2 - Efeitos do Solvente Aditivo DIO na Conformação do Copolímero F8T2

Neste capítulo apresentaremos resultados de simulações de estrutura eletrônica e espectro de absorção do copolímero **F8T2** (poli[9,9'-dioctil-fluoreno-cotiofeno]) em duas possíveis conformações. Os resultados teóricos são comparados com resultados experimentais fornecidos por colaboradores do DiNE, Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados vinculado ao Departamento de Física da UFPR. Em seguida, faremos uma análise das barreiras de energia para a transição de uma conformação para a outra do **F8T2**.

2.1 Introdução

A utilização de solventes aditivos é uma ferramenta fundamental que possibilita, em muitos casos, melhorar a eficiência das células solares poliméricas. O solvente aditivo **DIO** (1,8 diiodo-octano) vem sendo muito utilizado em células solares poliméricas na estrutura de heterojunção de volume onde o copolímero é misturado ao fulereno. O **DIO** possui um alto ponto de ebulição (332°C), ou seja, baixa volatilidade comparada com solventes orgânicos tradicionais como o diclorobenzeno (180°C) [64]. Isso possibilita um contato do **DIO** com o material da heterojunção de volume por um período de tempo maior durante a preparação do filme. Uma das vantagens mais vistas de sua utilização em conjunto com os solventes tradicionais é diminuir a separação de fase dos dois materiais da heterojunção, que é fundamental para aumentar a dissociação dos éxcitons e melhorar a eficiência da célula solar [24]. Um exemplo é o de Liang *et al.* [23] que, utilizando apenas clorobenzeno como solvente, obteve 3,92% de eficiência de conversão de potência em sua célula solar (a caracterização das células solares pode ser consultada no Apêndice A) e utilizando 97% de clorobenzeno e 3% de **DIO** conseguiu uma eficiência de 7,40%.

Como dito anteriormente, o **DIO** vem sendo muito utilizado na confecção da heterojunção de volume onde o copolímero é misturado ao fulereno. Entretanto, se tratando agora de células solares na estrutura heterojunção em bicamada, o **DIO** também pode ser utilizado apenas na confecção da camada do copolímero, com o intuito de melhorar a morfologia do filme polimérico formado. Poucos trabalhos da literatura trataram da utilização do **DIO** dessa forma, e isso foi uma das motivações deste trabalho. Em vista disso, nossos

colaboradores do DiNE utilizaram o solvente aditivo **DIO**, misturado ao solvente principal clorobenzeno, na confecção da camada de **F8T2** de uma célula solar em estrutura bicamada **F8T2/C₆₀**. Também fizeram o mesmo procedimento sem utilizar o **DIO**. O resultado obtido da eficiência de conversão de potência da célula solar sem utilizar o solvente aditivo **DIO** foi de 1,0%. No caso de uma mistura de 99,5% de clorobenzeno e 0,5% de **DIO** a eficiência de conversão de potência passou para 1,8%, e para o caso de uma mistura de 99,0% de clorobenzeno e 1,0% de **DIO**, a eficiência de conversão de potência foi para 2,2% [65].

Tentando elucidar os efeitos do **DIO** no **F8T2**, nossos colaboradores do DiNE efetuaram medidas de absorção luminosa de amostras contendo apenas uma camada de **F8T2** sobre vidro. Os resultados mostraram uma alteração da absorção luminosa após o uso do **DIO** indicando mudanças no filme polimérico. Isso nos motivou a efetuar simulações de química teórica para auxiliar na compreensão dos efeitos do solvente aditivo **DIO** nas cadeias poliméricas do **F8T2**.

2.2 Resultados das simulações do copolímero F8T2

A estrutura química do copolímero **F8T2** é uma combinação de um fluoreno e um bitiofeno. O fato de possuir um bitiofeno em seu mero propicia o surgimento de duas conformações, *anti* e *syn*, veja figura 2.1. A conformação *anti* é mais estável pois apresenta os enxofres do bitiofeno em lados opostos e a conformação *syn* é menos estável pois apresenta os enxofres do bitiofeno do mesmo lado.

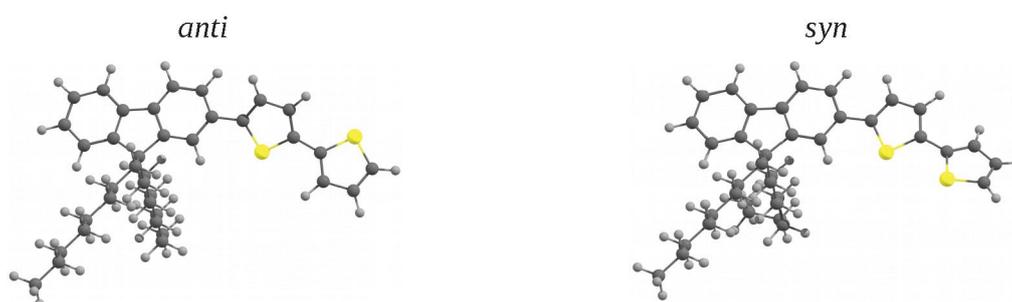


Figura 2.1: Estrutura química otimizada (DFT/B3LYP/3-21G(d,p)) das duas conformações mais estáveis *anti* e *syn* de um monômero do copolímero **F8T2**.

A diferença de energia de 0,032 eV entre as duas conformações foi calculada com o método DFT utilizando o funcional híbrido B3LYP [30] e o conjunto 3-21G(d,p) [31,32] como funções de base. Uma função de base é uma combinação linear de funções linearmente independentes, que é utilizada para descrever orbitais atômicos e moleculares. No caso de 3-

21G(d,p), 3 significa a utilização de três funções gaussianas para descrição dos orbitais moleculares das camadas internas, 2 e 1 significam a utilização de duas funções gaussianas do mesmo tipo e uma função gaussiana de um outro tipo para descrever os orbitais moleculares de valência, d significa o acréscimo de funções de polarização do tipo d para todos os tipos de átomos menos hidrogênio e p significa o acréscimo de funções de polarização do tipo p para os átomos de hidrogênio. O software utilizado para efetuar os cálculos deste capítulo foi o Gaussian03 [62].

Tendo em vista as duas possíveis conformações do **F8T2**, e inúmeras possibilidades de estruturas de repetição do mero, nós construímos oligômeros representativos do copolímero. Na construção dos oligômeros, nós primeiramente otimizamos a geometria de um monômero no vácuo e em seguida fomos inserindo um mero de cada vez até completar cinco, sendo que sempre que acrescentávamos um mero, a estrutura resultante era submetida a um novo processo de otimização de geometria. Como esse processo demanda um alto custo computacional, já que estamos efetuando vários processos de otimização de geometria em sequência, e considerando um número cada vez maior de átomos, nós utilizamos o método semiempírico PM3 [66] (alguns comentários sobre os métodos semiempíricos foram apresentados no Apêndice B) que é mais adequado no caso de um alto custo computacional.

Após a obtenção da geometria otimizada através do método semiempírico PM3, nós efetuamos um cálculo DFT utilizando B3LYP/3-21G(d,p) para obtermos a estrutura eletrônica dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO. Importante mencionar que esse procedimento que combina otimização de geometria com o método semiempírico PM3 e posteriormente um cálculo DFT com o funcional B3LYP fornece energias de *gap* com valores próximos de resultados experimentais com o benefício de um baixo custo computacional [67].

Foram simulados quatro oligômeros (*anti-1*, *anti-2*, *syn-1* e *syn-2*), com 5 meros cada, a fim de simular o que seria o mais próximo possível, dentro das possibilidades computacionais, de uma cadeia polimérica de milhares de meros. O padrão de repetição dos meros para cada oligômero simulado foi o seguinte: na conformação *anti-1*, ao lado de uma unidade de fluoreno (F) estão dois tiofenos (T) com os enxofres voltados para o lado das alquilas ($\uparrow T-\uparrow F-\uparrow T$) (esse mesmo critério foi utilizado para o *syn-2*, cuja notação está invertida devido aos valores de energia que serão discutidos mais adiante); na conformação *anti-2*, ao lado de uma unidade de fluoreno está um tiofeno, com o enxofre voltado para o lado das alquilas e, outro tiofeno com o enxofre voltado para o lado contrario das alquilas ($\uparrow T-\uparrow F-\downarrow T$) (esse mesmo critério foi utilizado para o *syn-1*). O terceiro caso que seria da forma ($\downarrow T-\uparrow F-\downarrow T$) ou casos de padrões aleatórios não

foram considerados tendo em vista o alto custo computacional envolvido. Diante dos resultados obtidos acreditamos que os quatro oligômeros simulados, veja a figura 2.2, sejam suficientes para estudarmos as diferenças relacionadas com as conformações *anti* e *syn*.

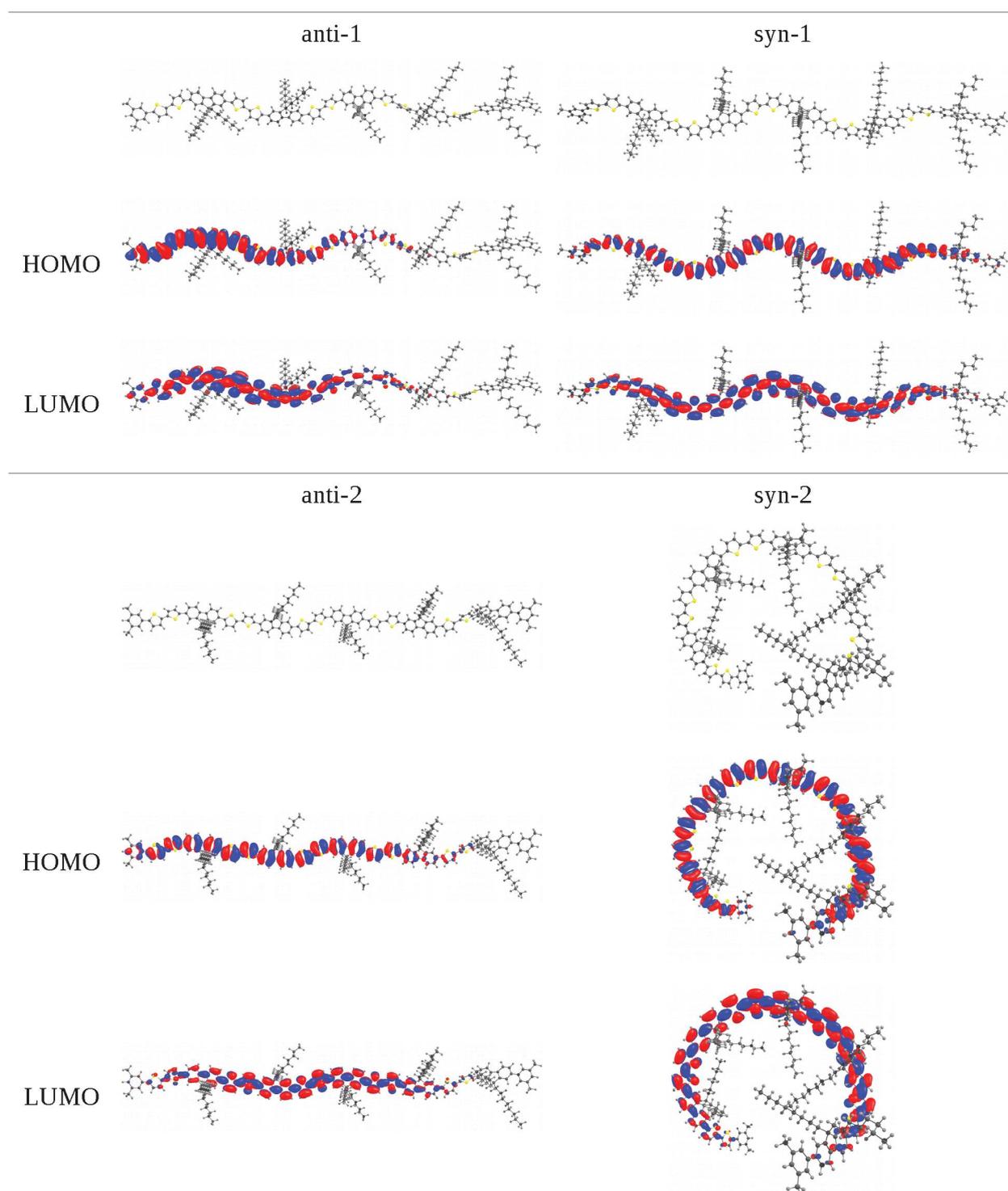


Figura 2.2: Estrutura química otimizada (obtida através do método semiempírico PM3) e os orbitais moleculares HOMO e LUMO (obtidos através de um cálculo DFT/B3LYP/3-21G(d,p)) para os oligômeros (contendo 5 meros) de **F8T2** em suas duas conformações mais estáveis *anti* e *syn*.

Simulando os oligômeros com 5 meros foi possível obter uma boa convergência dos níveis de energia HOMO e LUMO, como pode ser visto na figura 2.3. Vários trabalhos da literatura, mesmo simulando oligômeros muito pequenos em comparação ao real tamanho de uma cadeia polimérica, conseguem resultados para os níveis de energia HOMO e LUMO muito próximos de resultados experimentais [68,69]. Isso se deve pelo fato dos polímeros possuírem um certo grau de liberdade para se enrolarem e contorcêrem, o que limita a deslocalização dos orbitais moleculares à uma pequena fração da cadeia polimérica. Comparando as energias dos oligômeros vemos que *anti-1* é 0,027 eV mais estável que *anti-2* e *syn-1* é 0,059 eV mais estável que *syn-2*. Além disso, *anti-1* é 0,143 eV mais estável que *syn-1*, um resultado esperado tendo em vista que considerando apenas um mero a diferença entre *anti* e *syn* é de 0,032 eV.

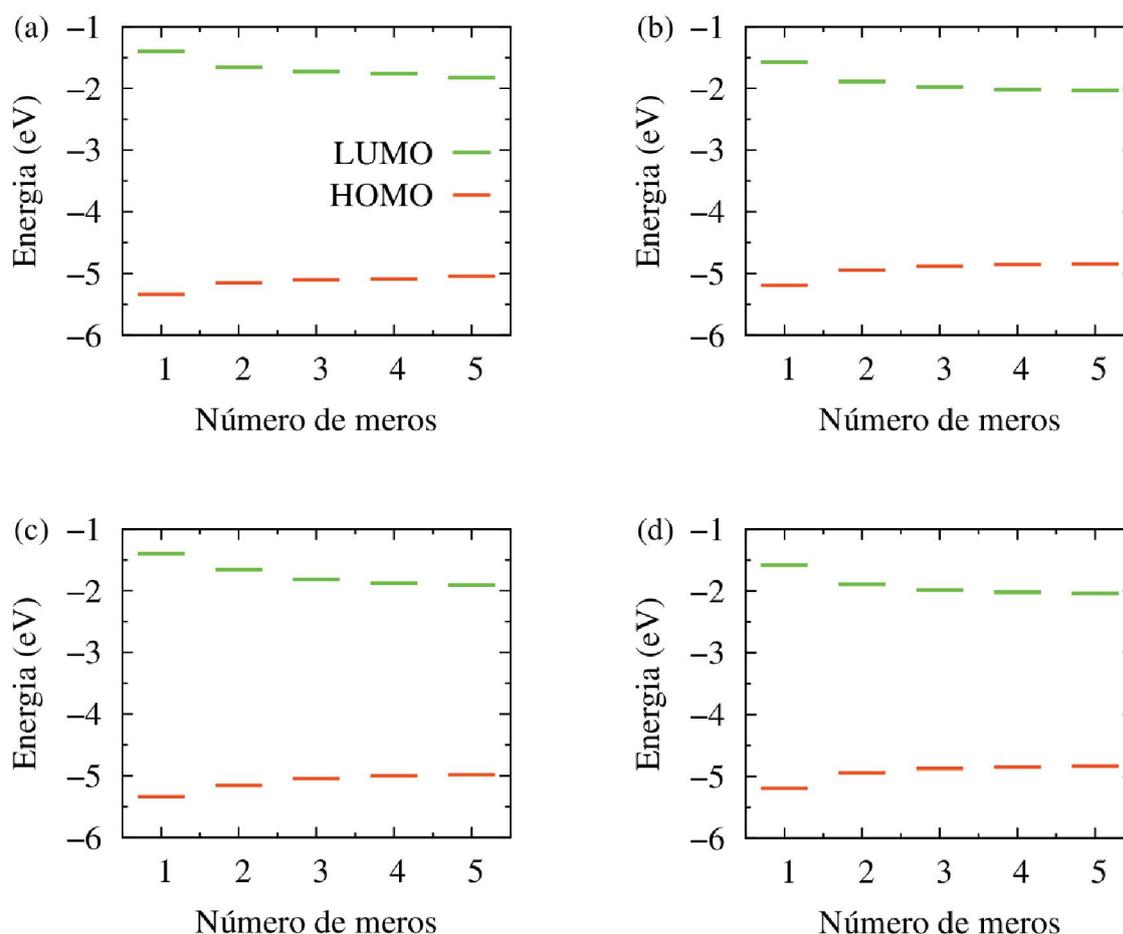


Figura 2.3: Energias de HOMO e LUMO em função do número de meros do oligômero. (a) *anti-1*, (b) *syn-1*, (c) *anti-2* e (d) *syn-2*.

A partir da figura 2.2 vemos que a conformação *syn* possui os orbitais moleculares de fronteira mais deslocalizados que a conformação *anti*. Podemos relacionar esse resultado com a

planaridade do oligômero. Para isso, temos que obter a média dos ângulos diédricos entre as unidades de repetição adjacentes. O ângulo diédrico é o ângulo formado entre dois planos. Neste caso, cada unidade química que compõe o oligômero define um plano. Vemos na tabela 2.1 que, a conformação *syn* é mais planar que a conformação *anti*. Dessa forma, faz sentido a conformação *syn* possuir os orbitais de fronteira mais distribuídos ao longo da cadeia devido a maior conjugação eletrônica. A maior planaridade da cadeia também indica a possibilidade de um melhor transporte de cargas que é importante para aplicação em células solares [70,71].

Tabela 2.1: Média dos ângulos diédricos dos oligômeros de **F8T2** nas diferentes conformações.

F8T2	<i>syn-1</i>	<i>syn-2</i>	<i>anti-1</i>	<i>anti-2</i>
Média	11,65°	10,33°	34,80°	29,53°

A estrutura eletrônica dos orbitais moleculares HOMO e LUMO possuem uma grande influência no *gap* de energia do material. Quanto mais distribuídos ao longo da cadeia estiverem os orbitais de fronteira (maior conjugação eletrônica), menor será a energia para promover um elétron do nível HOMO para o LUMO (energia de *gap*), ou seja, se tratando de aplicações em células solares maior será a quantidade de fótons absorvidos do espectro solar. A energia de *gap* de cada conformação foi exposta na tabela 2.2. Nota-se que o **F8T2** na conformação *syn* possui um *gap* menor. Esse resultado é condizente com o que foi discutido sobre a maior distribuição dos orbitais moleculares da conformação *syn* ao longo da cadeia polimérica. Portanto, podemos dizer, através dos resultados das simulações, que a conformação *syn* do **F8T2** seria mais interessante para aplicação em células solares, entretanto, possui uma probabilidade menor de ocorrência por ser energeticamente menos estável. Os valores de energia do nível HOMO e de energia de *gap* da tabela 2.2 estão em razoável acordo com resultados obtidos da literatura (HOMO -5,5 eV e *gap* 2,6 eV [30]).

Tabela 2.2: Energias calculadas dos orbitais moleculares de fronteira e energia de *gap* (HOMO-LUMO) dos oligômeros de **F8T2** nas conformações *anti* e *syn*. Resultado obtido com DFT B3LYP/3-21G(d,p) (todos os resultados em eV).

F8T2	HOMO-1	HOMO	LUMO	LUMO +1	<i>Gap</i>
<i>syn-1</i>	-4,91	-4,83	-2,04	-1,95	2,79
<i>syn-2</i>	-4,89	-4,82	-2,04	-1,94	2,78
<i>anti-1</i>	-5,09	-5,01	-1,84	-1,79	3,17
<i>anti-2</i>	-5,05	-4,96	-1,91	-1,80	3,06

Seguindo com os resultados, efetuamos um cálculo TD-DFT (do inglês, “*Time Dependent Density Functional Theory*”) utilizando o funcional híbrido B3LYP e o conjunto 3-21G(d,p) como funções de base para os quatro oligômeros de **F8T2**. Desse cálculo obtêm-se para cada transição eletrônica vertical, HOMO → LUMO por exemplo, a força do oscilador que está relacionada com a probabilidade de ocorrência da transição devido à absorção de um fóton (detalhes das duas mais intensas na tabela 2.3). Portanto, o resultado do cálculo TD-DFT pode ser relacionado com o espectro de absorção luminosa experimental [72]. Veja a figura 2.4 em que comparamos nossos resultados teóricos com resultados experimentais de absorção luminosa do filme fino de **F8T2** produzido com e sem **DIO**.

Tabela 2.3: Características das duas transições eletrônicas verticais com maior força de oscilador f dos oligômeros de **F8T2**. Resultados obtidos com TD-DFT/B3LYP/3-21G(d,p).

F8T2	λ (nm)	Maior contribuição para a transição eletrônica (%) ^a	f
<i>syn-1</i>	511,2	HOMO → LUMO (70)	6,33
	454,2	HOMO-1 → LUMO+1 (39)	0,88
<i>syn-2</i>	515,4	HOMO → LUMO (72)	1,60
	486,4	HOMO-1 → LUMO (42)	3,22
<i>anti-1</i>	445,5	HOMO → LUMO (77)	5,39
	423,8	HOMO-1 → LUMO+1 (45)	1,77
<i>anti-2</i>	464,1	HOMO → LUMO (71)	6,22
	438,3	HOMO-1 → LUMO (40)	0,56

^a Para um determinado comprimento de onda a força de oscilador é composta da soma de porcentagens de transições eletrônicas entre orbitais moleculares ocupados para orbitais moleculares desocupados. Por simplicidade, apresentamos apenas a contribuição (%) dos orbitais moleculares com maior influência na força de oscilador.

Na figura 2.4, a partir dos resultados experimentais, vemos que, com a utilização do **DIO**, a diferença de intensidade entre os dois picos de absorção luminosa aumenta, sendo que o pico da esquerda diminui em comparação ao pico da direita. A diferença de intensidade entre os picos para o caso 0,0% **DIO** é de 2,87%, para o caso 0,5% **DIO** é de 5,05% e para o caso de 1,0% **DIO** é de 7,57%. Vemos também que a absorção luminosa sofre um pequeno desvio para o vermelho (para maiores comprimentos de onda) com a introdução do **DIO**.

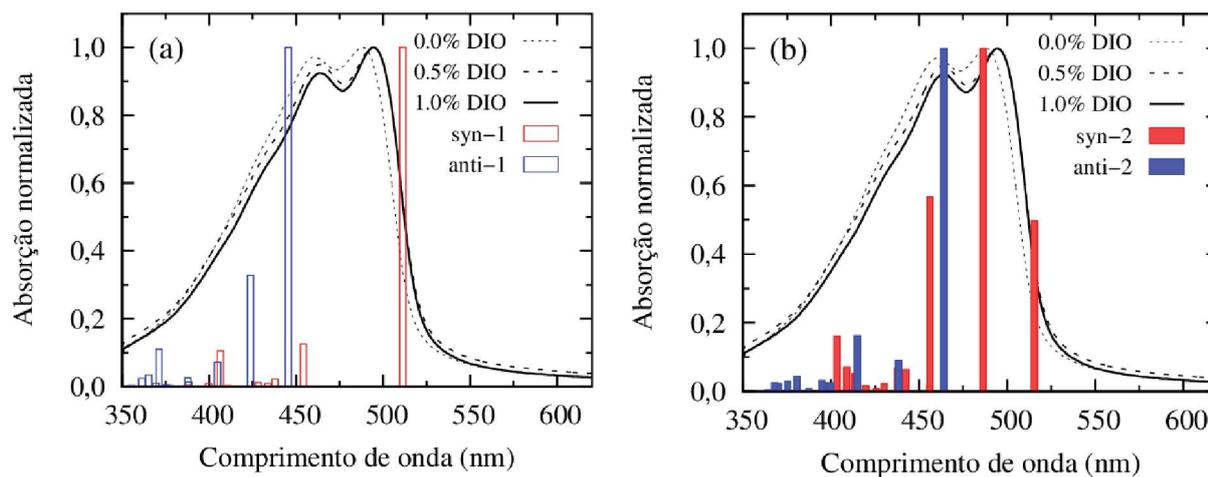


Figura 2.4: As três curvas em (a) e (b) são o resultado experimental (fornecido pelo DiNE) da absorção luminosa normalizada de filmes finos de **F8T2** confeccionado com diferentes porcentagens de solvente aditivo **DIO** misturada ao solvente principal clorobenzeno. As barras representam os resultados do cálculo TD-DFT/B3LYP/3-21G(d,p) que fornece a força de oscilador normalizada de 10 transições eletrônicas verticais de menor energia dos oligômeros de **F8T2**. (a) anti-1 e syn-1. (b) anti-2 e syn-2.

Comparando os resultados teóricos com os experimentais, figura 2.4, sugere-se que, devido a localização dos picos, o pico experimental mais intenso da direita está relacionado ao **F8T2** na conformação *syn* e o pico experimental menos intenso da esquerda está relacionado ao **F8T2** na conformação *anti*.

Pelo fato do acréscimo do **DIO** ao clorobenzeno proporcionar um aumento da diferença de intensidade entre os dois picos de absorção do **F8T2** e relacionando isso aos resultados teóricos, pode ser que esteja havendo uma mudança conformacional do **F8T2** de *anti* para *syn* induzida pelo solvente aditivo **DIO**. Outro resultado experimental, relacionado com resultados teóricos, também indica a possibilidade de estar ocorrendo a transição conformacional. Foi observado experimentalmente que a condutividade de buracos do filme de **F8T2** aumentou uma ordem de grandeza utilizando 0,5% de **DIO** e duas ordens de grandeza utilizando 0,1% de **DIO** [65]. Anteriormente, na tabela 2.1, vimos que a conformação *syn* é mais plana que a conformação *anti*, e um aumento da quantidade de **F8T2** nessa conformação mais plana pode favorecer o aumento da condutividade de buracos. O desvio para o vermelho do espectro de absorção luminosa com a utilização do **DIO** também pode ser relacionado com o aumento do **F8T2** na conformação *syn* que possui *gap* de energia menor que a conformação *anti*.

Na próxima seção vamos investigar as possíveis causas que podem estar influenciando em uma mudança conformacional do **F8T2** de *anti* para *syn* induzida pelo solvente aditivo **DIO**.

2.3 Possíveis efeitos do solvente aditivo DIO no copolímero F8T2

A primeira questão que surge ao tratarmos de mudanças conformacionais é: qual seria a barreira de energia da transição do **F8T2** na conformação *anti* para *syn*? Dessa forma, calculamos a energia relativa de um monômero de **F8T2** no vácuo passando da conformação *anti* para *syn*, veja a figura 2.5a. A barreira de energia obtida para a transição foi de 0,122eV.

A hipótese de que o **DIO** pode estar facilitando uma mudança conformacional do **F8T2** de *anti* para *syn* sugere uma diminuição da barreira de energia rotacional. Simular a interação entre solvente e soluto é uma tarefa que exige um custo computacional muito grande caso seja feita de forma explícita, ou seja, considerando que cada uma das diversas moléculas de solvente seja colocada para interagir com o soluto. Uma forma encontrada para minimizar o custo computacional é tratando o solvente de forma implícita, ou seja, como um meio contínuo e polarizável que permeia o soluto.

Dessa forma, utilizando o método implícito de solvatação teórica PCM (do inglês “*Polarizable Continuum Model*” - comentários sobre o método no Apêndice B) nós inserimos o monômero de **F8T2** em um ambiente de solvente e refizemos o cálculo de energia rotacional. O software utilizado para os cálculos, Gaussian03, permite a escolha de alguns solventes já disponíveis e também permite a introdução de um solvente específico através da definição de certos parâmetros. Dentre os solventes disponíveis está o clorobenzeno, enquanto que o **DIO** não está disponível. O solvente pode ser definido através de sua constante dielétrica, número de moléculas por unidade de volume e raio da molécula. Esses parâmetros podem ser obtidos seguindo o seguinte procedimento: (i) a constante dielétrica (ϵ) pode ser estimada utilizando a equação de Clausius-Mossotti:

$$\frac{\epsilon-1}{\epsilon+2} = \frac{4\pi}{3} \frac{\rho}{M} N_A \alpha, \quad (2.1)$$

onde ρ é a densidade do material, M a massa molecular, N_A o número de Avogadro, e α é a polarizabilidade eletrônica. (ii) $\rho N_A/M$ é o volume molecular. (iii) O raio da molécula é definido como o raio da esfera que possui um volume equivalente da molécula de solvente em questão[73]. A equação de Clausius-Mossotti tem sido utilizada em muitos trabalhos teóricos para obtenção da constante dielétrica [74,75]. A polarizabilidade eletrônica pode ser obtida a partir seguinte equação [76]:

$$\alpha = \alpha' + \frac{\mu^2}{3 \epsilon_0 k_B T} \quad , \quad (2.2)$$

onde α' , μ , ϵ_0 , k_B e T correspondem a polarizabilidade isotrópica (para frequência zero), momento de dipolo, permissividade elétrica do vácuo, constante de Boltzmann e temperatura, respectivamente.

Através de um cálculo DFT (neste caso utilizamos B3LYP/3-21G(d,p)) em uma molécula de **DIO** com estrutura otimizada, todos os parâmetros desconhecidos são fornecidos caso sejam utilizadas no cabeçalho do arquivo de entrada as palavras chave “*volume*” e “*polar*”. Neste caso poderemos obter as seguintes grandezas necessárias para o cálculo de ϵ : $\rho N_A / M = 2260.107$ bohr³/mol, $\alpha' = 143.91$ Bohr³ e $\mu = 0$ Debye. O resultado obtido para a constante dielétrica ϵ foi de 2,09. Esse resultado é muito similar a de outro solvente disponível para utilização no Gaussian03, o heptano, que possui características muito parecidas com a do **DIO** e constante dielétrica de 1,92. Já o clorobenzeno possui uma geometria totalmente diferente do **DIO** e heptano, e uma contante dielétrica disponibilizada pelo Gaussian03 de 5,6. A partir desses resultados nós inserimos um monômero de **F8T2** em uma ambiente de solvente, com **DIO** ou clorobenzeno, e realizamos o cálculo de energia total do monômero em função do ângulo diédrico entre os tiofenos (energia da transição conformacional de *anti* para *syn*), veja figura 2.5a. Para diminuir o custo computacional em virtude do cálculo PCM substituímos o octil do **F8T2** por metil.

A figura 2.5a nos mostra que através do método PCM, em um ambiente de clorobenzeno, a barreira de energia da transição *anti* para *syn* é de 0.136 eV e em um ambiente de **DIO** é de 0.128 eV. Isso nos diz que um meio mais polar, que é o caso do clorobenzeno, torna-se menos provável a ocorrência de transições conformacionais. O monômero de **F8T2** imerso em um ambiente de clorobenzeno possui momento de dipolo maior quando comparado ao **DIO**, veja figura 2.5b. O momento de dipolo maior do **F8T2** pode influenciar de forma a aumentar a rigidez do monômero tornando-o menos susceptível a uma transição conformacional.

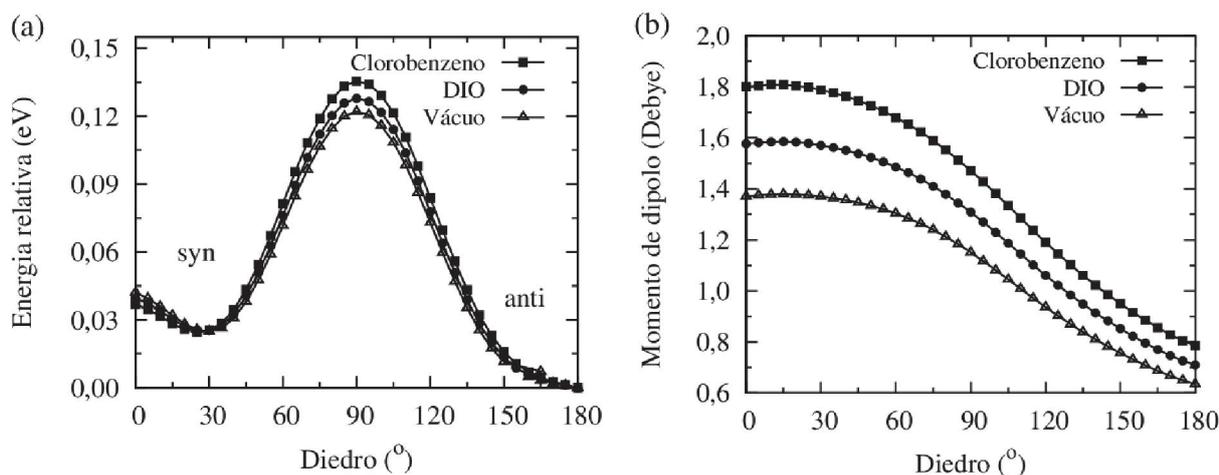


Figura 2.5: (a) Energia relativa de um mero de **F8T2** alterando o ângulo diédrico entre tiofenos. (b) Momento de dipolo elétrico do **F8T2** em função do ângulo diédrico entre tiofenos. Cálculo DFT obtido com B3LYP/3-21G* e com o método PCM que simulou o ambiente com solvente.

Em busca de mais informações de como o **DIO** poderia estar influenciando para a transição de *anti* para *syn*, encontramos na literatura que a utilização de solventes com alto ponto de ebulição, para confecção de filmes poliméricos, como é o caso do **DIO**, pode gerar um mecanismo cíclico de contrações e estiramentos das cadeias poliméricas. Esse mecanismo seria devido ao maior tempo de exposição ao vapor de solvente, que flui mais lentamente do que fluiria com solventes com baixo ponto de ebulição [77]. O mecanismo descrito foi utilizado para justificar mudanças morfológicas, como o surgimento de fases cristalinas, no polifluoreno. O fluoreno está presente no copolímero **F8T2** juntamente com o bitiofeno. Podemos imaginar que esse mecanismo de contrações e estiramentos da cadeia polimérica pode estar influenciando em uma possível transição conformacional do **F8T2** de *anti* para *syn*.

Uma forma encontrada para averiguar a possibilidade descrita acima foi estirar ligeiramente (em passos de 0,025Å) a distância entre os tiofenos e efetuar novamente o cálculo da energia relativa de transição do mero de **F8T2** da conformação *anti* para *syn*, veja a figura 2.6. Os resultados nos mostram uma grande diminuição da altura da barreira com o aumento da distância da ligação química entre os tiofenos.

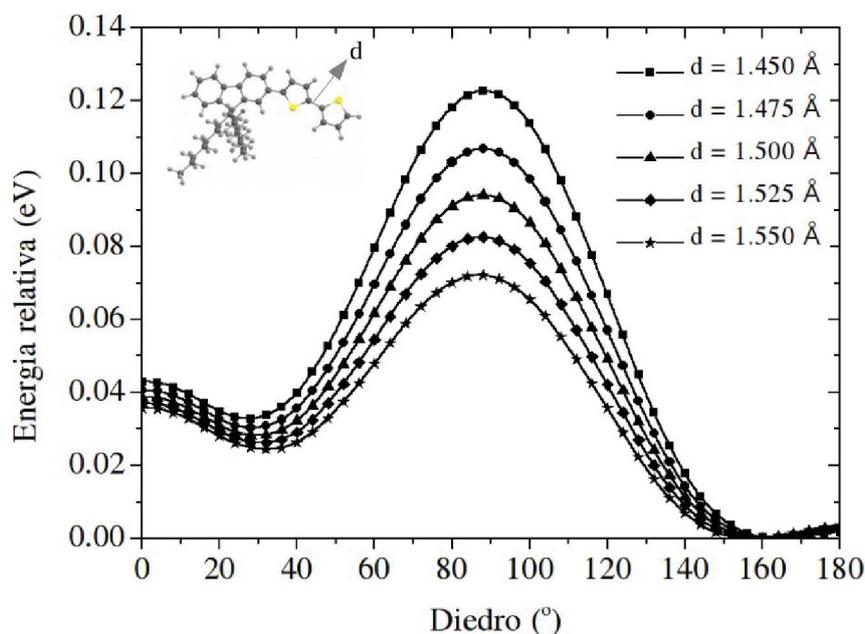


Figura 2.6: Energia relativa de um monômero de **F8T2** aumentando a distâncias entre os tiosfenos a partir da distância de equilíbrio em função do ângulo diédrico entre os enxofres, sendo que 180° corresponde a conformação *anti* e 0° corresponde a conformação *syn*. Resultados para o monômero no vácuo e obtidos com DFT/B3LYP/3-21G(d,p).

Fizemos um gráfico da altura da barreira de transição e da mudança de energia do estado fundamental em função do aumento da distância entre os tiosfenos, veja a figura 2.7. Com um aumento de 0,025 Å da distância da ligação entre os tiosfenos a barreira de energia diminui 0,016 eV e a energia relativa ao estado fundamental aumenta 0,014 eV. Já para aumentos maiores da distância da ligação entre os tiosfenos, temos uma inversão, a energia relativa do estado fundamental aumenta mais rapidamente que a barreira de energia diminui. Através de uma análise dos modos vibracionais do monômero de **F8T2**, verificamos que, em alguns casos, as variações no comprimento da ligação química entre os tiosfenos são da ordem de $\pm 0,05$ Å. Considerando que as variações da distância da ligação entre os tiosfenos sejam desta ordem, de forma que não aumentem tanto a energia do material, mantendo-a próxima da energia no estado fundamental, esse efeito também pode estar favorecendo transições conformacionais.

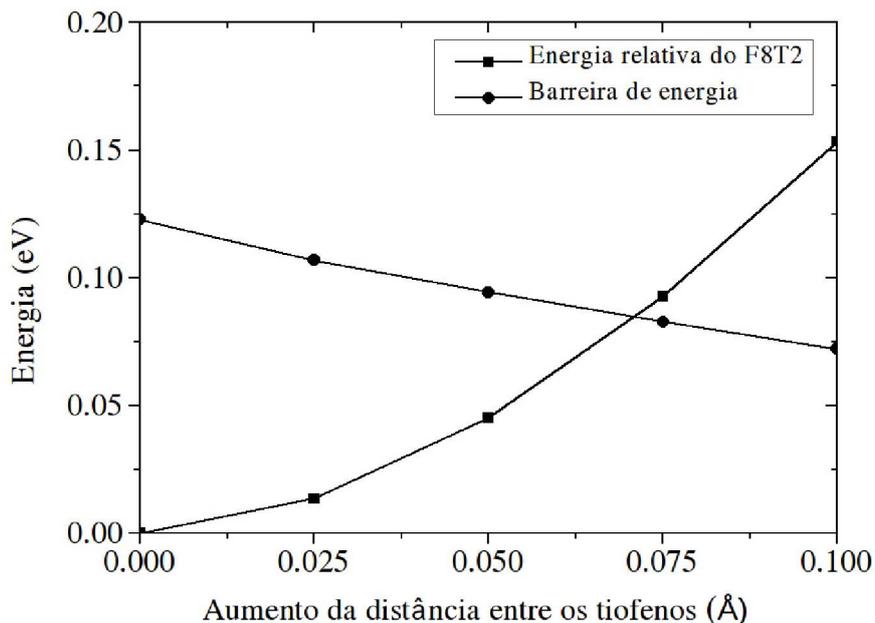


Figura 2.7: Energia da barreira de transição de um monômero de **F8T2** de *anti* para *syn* e energia relativa do estado fundamental em função do aumento da distância entre os tiofenos. Resultado obtido com DFT B3LYP/3-21G(d,p).

Indo ainda mais a fundo no estudo da influência do **DIO** em uma possível transição conformacional do **F8T2**, efetuamos novamente o cálculo da energia rotacional, mas agora colocando explicitamente uma molécula de **DIO** próxima a ligação química entre os tiofenos, posicionando um dos iodios próximo a ligação química entre os tiofenos. Na figura 2.8a vemos que, com o **DIO** próximo da ligação química entre os tiofenos, a curva de energia relativa do **F8T2** é completamente modificada. Com o aumento da proximidade do **DIO** os resultados mostram um decréscimo da barreira de energia de transição e, o mais interessante é que, o mínimo de energia passa para o lado da conformação *syn*. A conformação *anti* passa a ser menos estável devido a interação energeticamente desfavorável do enxofre que possui carga parcial negativa com o iodo que também possui carga parcial negativa. Já a conformação *syn* passa a ser mais estável devido a interação energeticamente mais favorável dos hidrogênios que possuem carga parcial positiva com o iodo que possui carga parcial negativa. Os resultados mostraram que a partir da distância de 5 Å, a conformação *syn* passa a ser mais estável.

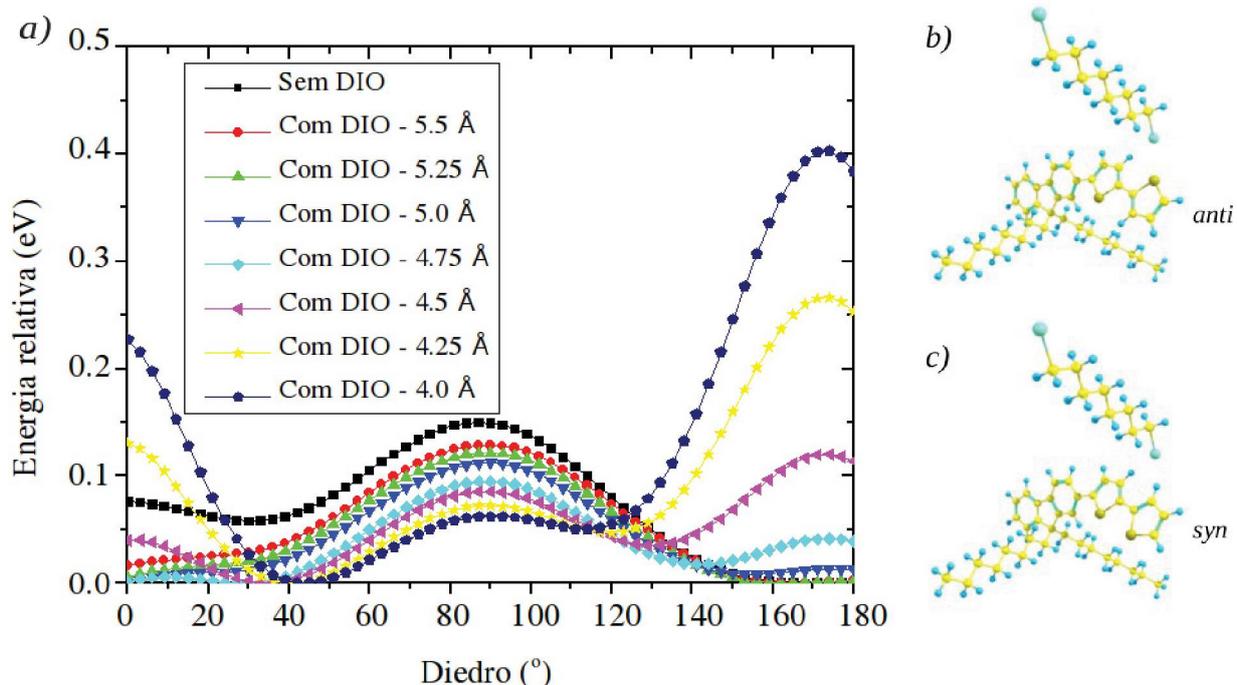


Figura 2.8: (a) Energia relativa de um monômero de **F8T2** alterando o ângulo diédrico entre os enxofres na presença de uma molécula de **DIO** com o átomo de iodo posicionado a diferentes distâncias da ligação química entre os tiofenos. Resultado obtido com DFT/B3LYP/3-21G(d,p). (b) Estrutura química do sistema com o diedro em 180° e (c) estrutura química do sistema com o diedro em 0°.

Podemos concluir o capítulo considerando que, através dos resultados obtidos das simulações, é possível estar havendo a transição da conformação *anti* para a conformação *syn* do bitiofeno do **F8T2** influenciada pelo solvente aditivo **DIO**. Considerando que o filme fino de **F8T2** possui milhares de cadeias poliméricas com milhares de meros cada, a interação com o solvente aditivo **DIO** estaria influenciando na proporção entre as duas conformações possíveis, levando a um aumento da conformação *syn* quando comparado com o filme de **F8T2** produzido sem a utilização do **DIO**. Esse efeito pode ser a causa da mudança do espectro de absorção do **F8T2** obtido experimentalmente e do aumento da eficiência do dispositivo. Parte dos resultados expostos nesse capítulo, em conjunto com outros resultados experimentais de colaboradores do DiNE, fazem parte de um artigo intitulado “*Conformational Change on a Bithiophene-Based Copolymer Induced by Additive Treatment: Application in Organic Photovoltaics*” publicado na revista “*Journal of Physical Chemistry C*” [65].

Capítulo 3 - Propriedades Eletrônicas de Pequenas Moléculas e Copolímeros Variando a Fração entre Unidades de Fluoreno e Tiofeno

Neste capítulo faremos uma investigação teórica das propriedades mais relevantes de estruturas moleculares formadas por unidades de fluoreno e tiofeno comumente empregadas na fabricação de dispositivos optoeletrônicos. Veremos que a proporção entre as unidades químicas exerce grande influência nas propriedades optoeletrônicas dos materiais.

3.1 Introdução

Uma estratégia eficiente, que vem sendo muito utilizada para melhorar a performance de dispositivos optoeletrônicos orgânicos, é o desenvolvimento de novos materiais como, por exemplo, copolímeros que combinam dois grupos distintos, doador e aceitador, em sua unidade de repetição. A estrutura dos copolímeros pode ser construída de diversas formas e alguns trabalhos da literatura vem explorando esse fato. A sequência de repetições dos grupos químicos de um copolímero pode ser feita basicamente alternada, em bloco, gradiente ou aleatória [78,79]. Copolímeros baseados em unidades de fluoreno e tiofeno (como o **F8T2**) podem produzir uma variedade de combinações, sendo que muitas já foram exploradas. Saeki *et. al.* [80] estudaram o acréscimo no número de unidades de tiofeno em fluoreno em bloco, considerando até quatro unidades de tiofeno (apenas na conformação *anti*) para uma de fluoreno. Nesse estudo eles obtiveram um efeito denominado de ímpar-par, sendo que um número ímpar de tiofenos (1 e 3) proporcionou baixa mobilidade intramolecular de buracos comparada a um número par de tiofenos (2 e 4). Esse fenômeno foi relacionado com a maior planaridade das cadeias com um número par de tiofenos obtida através de métodos de química teórica. Outro estudo obteve o mesmo efeito ímpar-par na mobilidade de buracos de copolímeros baseados em unidades de naftalenodiimida e tiofeno [81].

O efeito ímpar-par também foi verificado no estudo de pequenas moléculas que combinam unidades químicas com caráter aceitador e doador de elétrons na estrutura aceitador-doador-aceitador (A-D-A) [82,83]. Nessa estrutura as moléculas podem apresentar alta transferência interna de cargas, uma estratégia interessante para aumentar a separação do par elétron-buraco e conseqüentemente diminuir a energia de ligação do éxciton. Kan *et. al.* [82], utilizando oligotiofenos como doador e 2-(1,1-dicianometileno)rodanina como aceitador, observou que as moléculas A-D-A com um número ímpar de tiofenos (5 e 7) apresentaram alta eficiência em células solares (chegando a valores superiores a 10%) quando comparadas com

moléculas com um número par de tiofenos (4, 6 e 8). O efeito observado foi atribuído a maior separação interna do par elétron-buraco nas moléculas A-D-A com um número ímpar de tiofenos. A separação interna do par elétron-buraco foi avaliada através da diferença entre o momento de dipolo das moléculas no estado fundamental (μ_g) e o momento de dipolo das moléculas no estado excitado (μ_e), calculados via métodos de química teórica. Muitos trabalhos da literatura tem associado maiores valores de $\Delta\mu_{ge} = |\mu_g - \mu_e|$ com maior separação interna de cargas [84], podendo facilitar a dissociação do par elétron-buraco e aumentar a eficiência de células solares [85,86]. Esses resultados, juntamente com o que foi obtido no capítulo anterior, nos motivaram a simular pequenas moléculas A-D-A e também copolímeros em bloco utilizando unidades de fluoreno e tiofeno. Com as simulações pretendemos investigar mais a fundo as possíveis causas do efeito ímpar-par observado em muitos trabalhos da literatura.

3.2 Métodos de simulação

Neste capítulo utilizaremos uma abordagem semelhante a utilizada no capítulo anterior para as simulações. As otimizações de geometria dos materiais no estado fundamental serão realizadas utilizando o método semiempírico PM3. Nós verificamos a precisão do método de otimização comparando o comprimento total de uma molécula com 4 tiofenos, conhecida como α 4T, com resultados obtidos por experimentos cristalográficos obtidos da Ref. [87]. O resultado teórico de 17.51 Å mostrou-se muito semelhante ao resultado experimental de 17.48 Å [88]. Após a otimização de geometria efetuamos cálculos de DFT utilizando como funcional híbrido B3LYP [89] e como funções de base 6-31G*. A combinação B3LYP/6-31G* tem sido muito utilizada na literatura para obtenção das energias dos orbitais de fronteira com resultados semelhantes aos obtidos experimentalmente [90,91].

Para obtenção da geometria dos materiais no estado excitado de menor energia utilizamos o método PM3 dependente do tempo (TD-PM3). No estado excitado, oligotiofenos apresentam uma estrutura quinoide, mais rígida e plana [92], caracterizada por uma diminuição no comprimento de ligação entre anéis, veja a figura 3.1. Após a otimização de geometria do estado excitado, realizamos um cálculo TD-DFT com B3LYP/6-31G* exclusivamente para obtermos o valor do momento de dipolo no estado excitado, μ_e . A variação entre o dipolo no estado fundamental e no estado excitado pode ser obtida da forma $\Delta\mu_{ge} = [(\mu_{gx} - \mu_{ex})^2 + (\mu_{gy} - \mu_{ey})^2 + (\mu_{gz} - \mu_{ez})^2]^{1/2}$. Com isso poderemos avaliar e comparar a separação interna de cargas entre os materiais simulados. Todos os cálculos foram realizados com o software de química

computacional Gaussian09 [63].

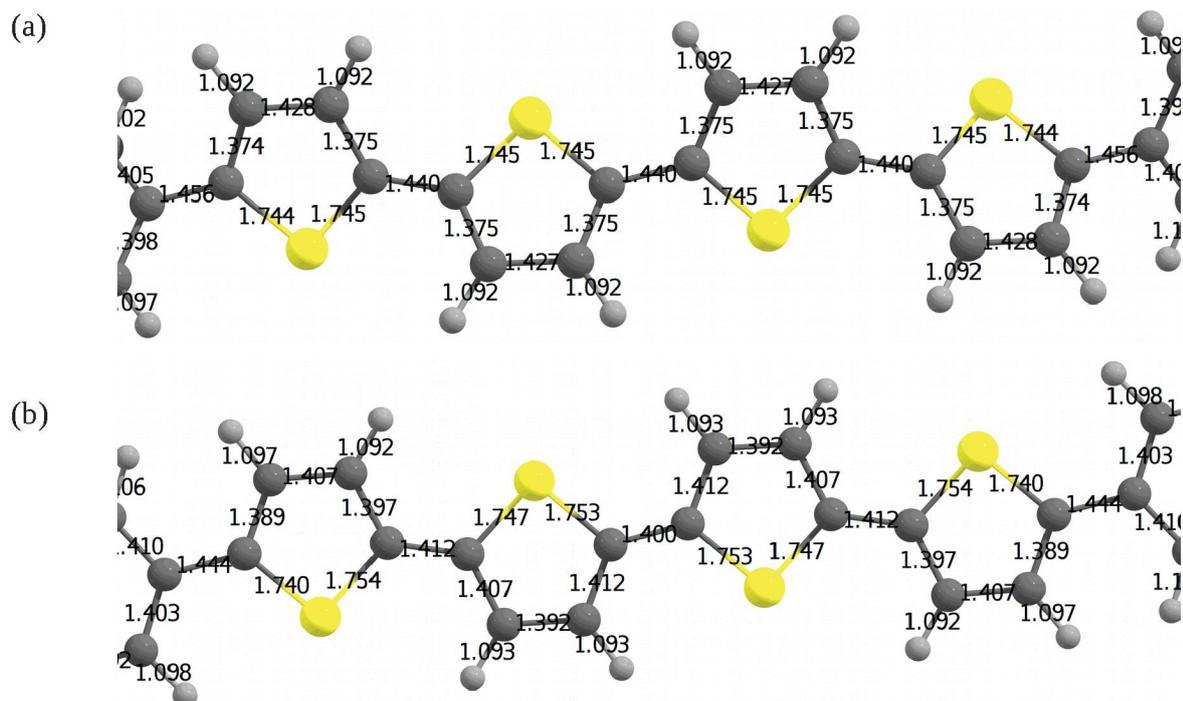


Figure 3.1 – Distância entre ligações químicas para uma molécula contendo 4 tiofenos entre fluorenos (estrutura A-D-A) na geometria do (a) estado fundamental e (b) estado excitado.

3.3 Pequenas moléculas A-D-A baseadas em fluoreno e tiofeno

Primeiramente estudaremos pequenas moléculas A-D-A baseadas em fluoreno e tiofeno. Os resultados obtidos nos servirão de guia para o estudo de copolímeros em bloco que são estruturas maiores. Na figura 3.2a estão expostas as moléculas contendo dioctilfluoreno-(1-8)tiofeno-dioctilfluoreno, F-(T)_n-F, na estrutura do estado fundamental. Com o aumento gradual da quantidade de tiofenos será possível estudar as modificações na estrutura eletrônica molecular. Podemos ver na figura 3.2b os respectivos valores de $|\mu_g| = \mu_g$, $|\mu_e| = \mu_e$ e $\Delta\mu_{ge}$ de cada molécula. Há um claro efeito ímpar-par a medida que n aumenta de 1 até 8. Esse efeito é similar ao obtido na Ref. [82] e está relacionado com a simetria das moléculas. Devido ao tiofeno possuir momento dipolo elétrico apontado na direção do enxofre, no caso de um número par de tiofenos os dipolos elétricos se cancelam. No caso de n ímpar há um tiofeno que não possui o seu dipolo elétrico anulado por outro tiofeno. Vemos pela figura 3.2b que as magnitudes de μ_g e μ_e para o mesmo n não se diferenciam em grande escala. Entretanto, na figura 3.2c vemos que as direções de μ_g e μ_e são distintas, principalmente para n ímpar. Com

direções distintas entre μ_g e μ_e temos maiores valores de $\Delta\mu_{ge}$. A direção de μ_g se encontra fora do plano dos tiofenos devido ao maior ângulo de torção entre as unidades no estado fundamental. No estado excitado, com ângulos de torção próximos de zero devido a estrutura quinoide, a direção de μ_e se encontra no plano dos tiofenos.

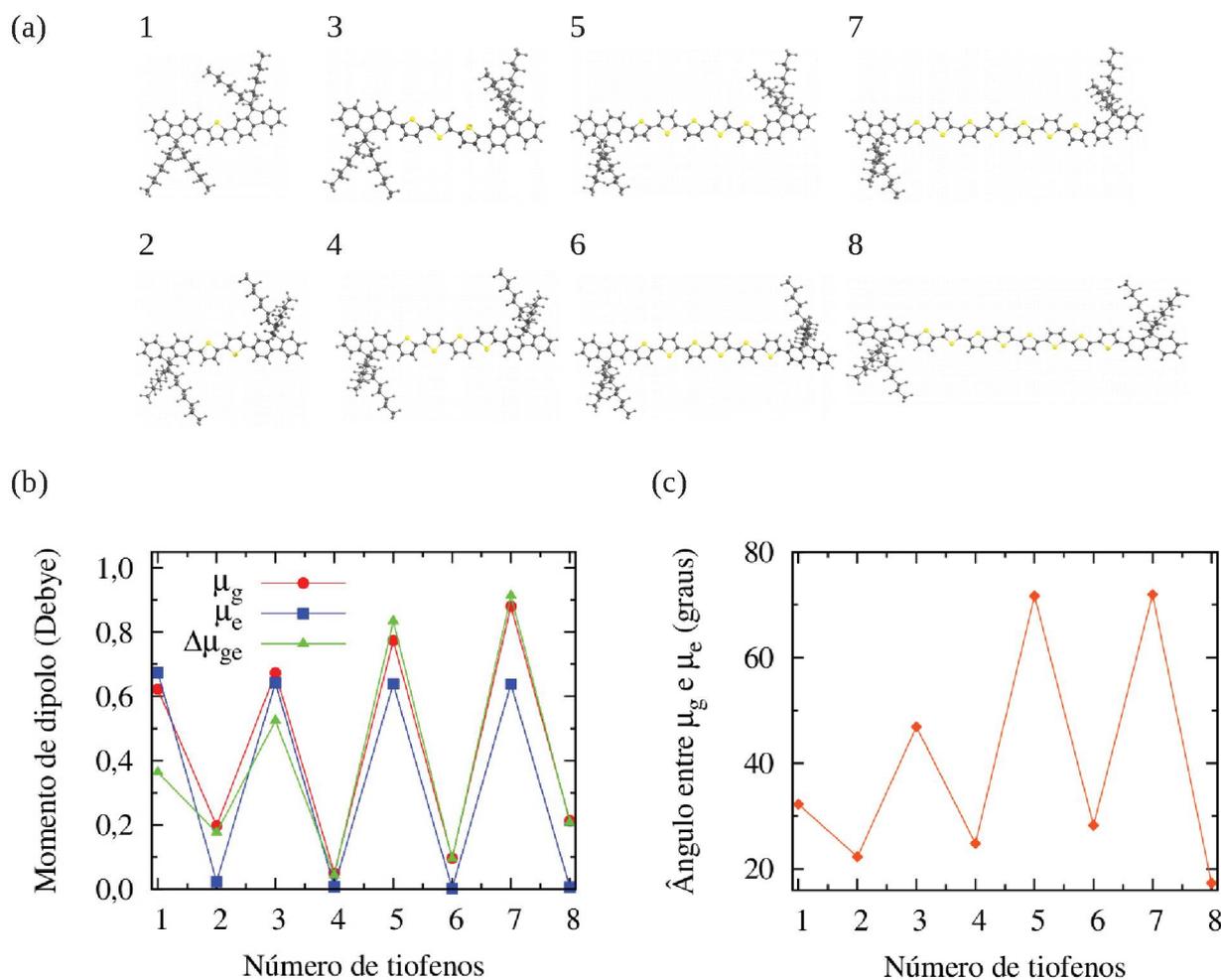


Figure 3.2 – (a) Moléculas F-(T)_n-F na geometria do estado fundamental (b) Valores de μ_g , μ_e , $\Delta\mu_{ge}$ em função do número de tiofenos. (c) Mudança angular entre μ_e e μ_g em função do número de tiofenos.

Para confirmar se o efeito obtido na figura 3.2b é independente do conjunto de funções de base ou funcional utilizado, as contas foram refeitas para o intervalo entre 4 e 7 tiofenos. Na figura 3.3 verifica-se que, aumentando o conjunto de funções de base ou mudando o funcional, o efeito observado é o mesmo, sofrendo apenas pequenas variações nas magnitudes.

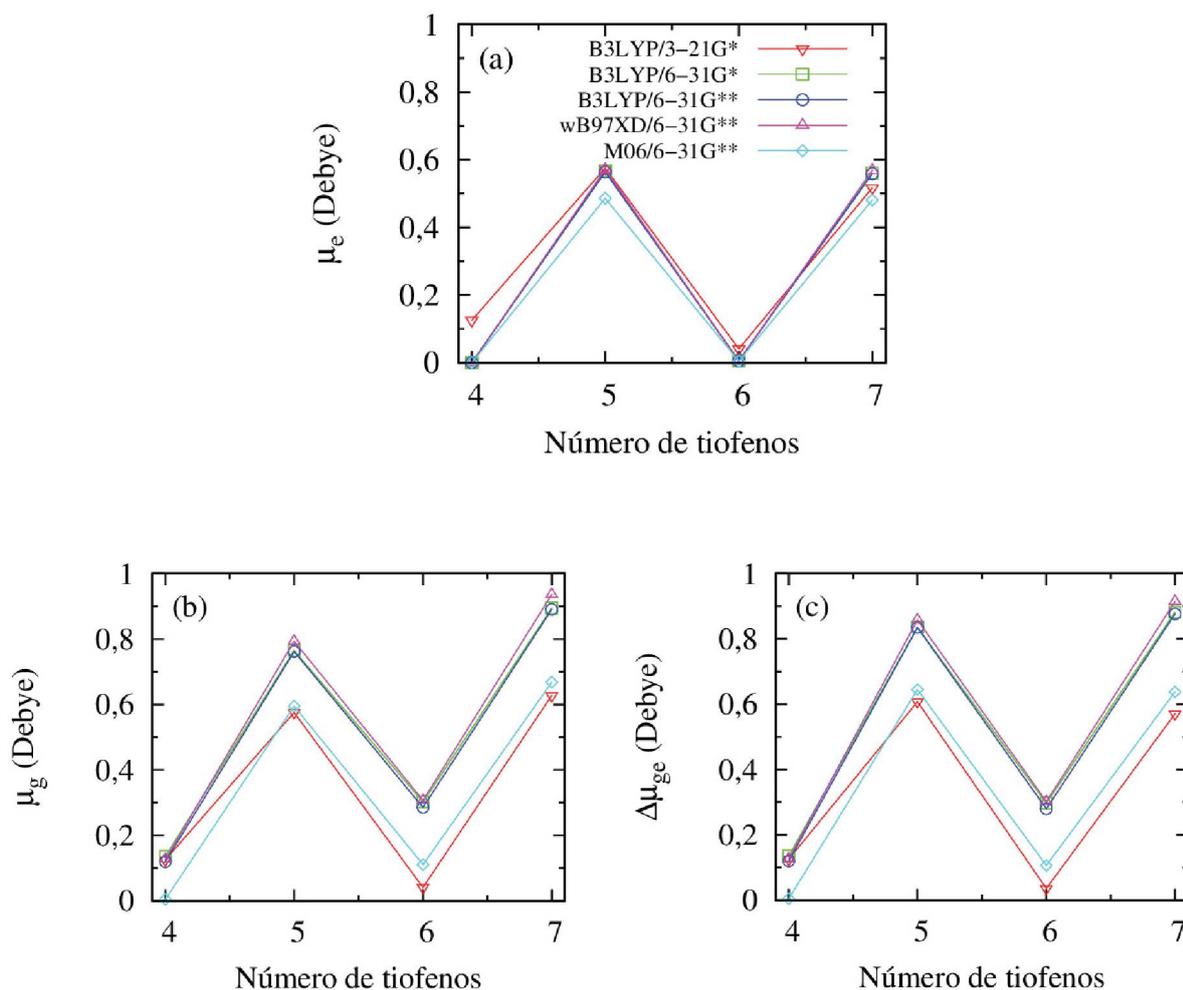


Figura 3.3 – Magnitudes de (a) μ_e , (b) μ_g e (c) $\Delta\mu_{ge}$ aumentando o número de tiofenos para moléculas do tipo F-(T)_n-F considerando os seguintes funcionais: B3LYP [89], ω B97XD [93] e M06 [94].

Tendo em vista que no caso de moléculas com um tiofeno desemparelhado obtivemos maiores valores de $\Delta\mu_{ge}$, simulamos moléculas considerando dois tiofenos desemparelhados. Portanto, iremos considerar o bitiofeno em sua conformação *syn*, F-(T₂)_n-F, veja a figura 3.4a. Neste caso aumentamos o número de bitiofenos na conformação *syn*, o qual se repete de forma alternada de 1 até 4. As moléculas otimizadas na conformação *syn* são em torno de 0,026 a 0,069 eV menos estáveis quando comparadas as moléculas na conformação *anti* com o mesmo número de tiofenos. Pela figura 3.4b vemos que o efeito ímpar-par em μ_g , μ_e e $\Delta\mu_{ge}$ também é observado, mas com amplitude dobrada comparado a figura 3.2b. Isso está relacionado ao fato de agora termos dois tiofenos desemparelhados.

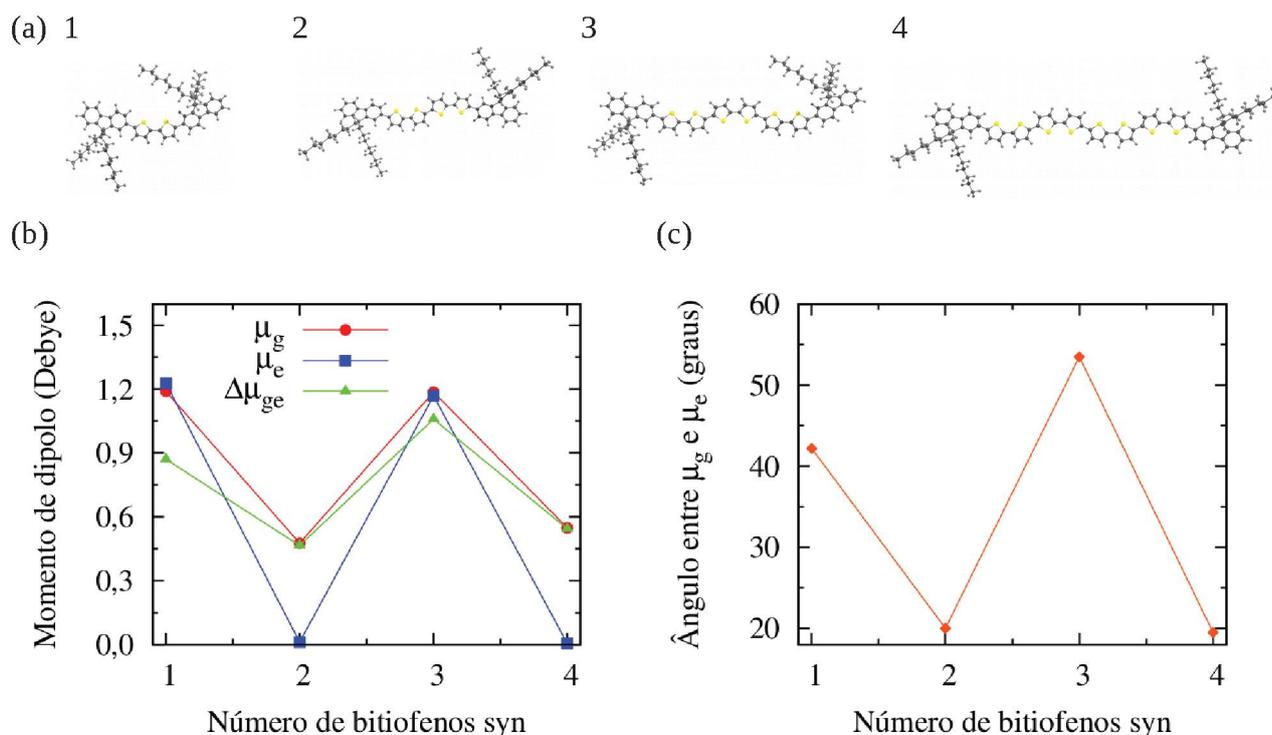


Figure 3.4 – (a) Moléculas F-(T2)_n-F na geometria do estado fundamental (b) Valores de μ_g , μ_e , $\Delta\mu_{ge}$ em função do número de bitiofenos. (c) Mudança angular entre μ_e e μ_g em função do número de bitiofenos.

Como demonstrado em outros trabalhos, maiores valores de $\Delta\mu_{ge}$ estão relacionados com melhores resultados de conversão de potência de células solares orgânicas que utilizam tanto moléculas [82] quanto polímeros [85,86,95]. Dessa forma, esperamos que as moléculas com um número ímpar de bitiofenos *syn*, comparadas as moléculas com um número ímpar de tiofenos, possam apresentar melhor desempenho caso sejam utilizadas em células solares orgânicas.

Os resultados obtidos neste capítulo ajudam a explicar as conclusões obtidas no capítulo anterior. No capítulo anterior vimos que o **F8T2** com maior proporção de bitiofenos na conformação *syn*, comparado à conformação *anti*, pode ser uma das causas dos maiores valores de eficiência obtidos para a célula solar orgânica [65]. Nossos resultados mostram que a molécula F-(T2)₁-F, com estrutura equivalente ao **F8T2** na conformação *syn*, possui $\Delta\mu_{ge} = 0,871$ Debyes (Figura 3.4b). Já a molécula F-(T)₂-F, com estrutura equivalente ao **F8T2** na conformação *anti*, possui $\Delta\mu_{ge} = 0,176$ Debyes (Figura 3.2b). Dessa forma, a maior separação intramolecular de cargas propiciada pela conformação *syn* do **F8T2** pode ser um outro fator que esteja influenciando no aumento da eficiência da célula solar orgânica.

Em nossos estudos com moléculas do tipo A-D-A utilizamos o tiofeno como o material doador e o dioctilfluoreno como material aceitador. Entretanto, espera-se que o efeito ímpar-par

também possa ser obtido para tiofenos com substituintes (grupos laterais [82]) e utilizando outros grupos químicos como unidade doadora [96].

Na figura 3.5 estão expostos os valores das energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO, LUMO e a diferença de energia entre eles E_{gap} (que por conveniência foi posta na forma negativa) das moléculas simuladas. Com o aumento do número de tiofenos, figura 3.5a, ou bitiofenos, figura 3.5b, observa-se o nível HOMO tornando-se menos negativo, o nível LUMO tornando-se mais negativo e uma diminuição de E_{gap} devido ao aumento da deslocalização eletrônica. A Tabela 3.1 compara os valores de HOMO obtidos por DFT com resultados experimentais da literatura de algumas moléculas F-(T)_n-F [97] e mostra uma boa similaridade entre os resultados, com um desvio médio de 0.23 eV.

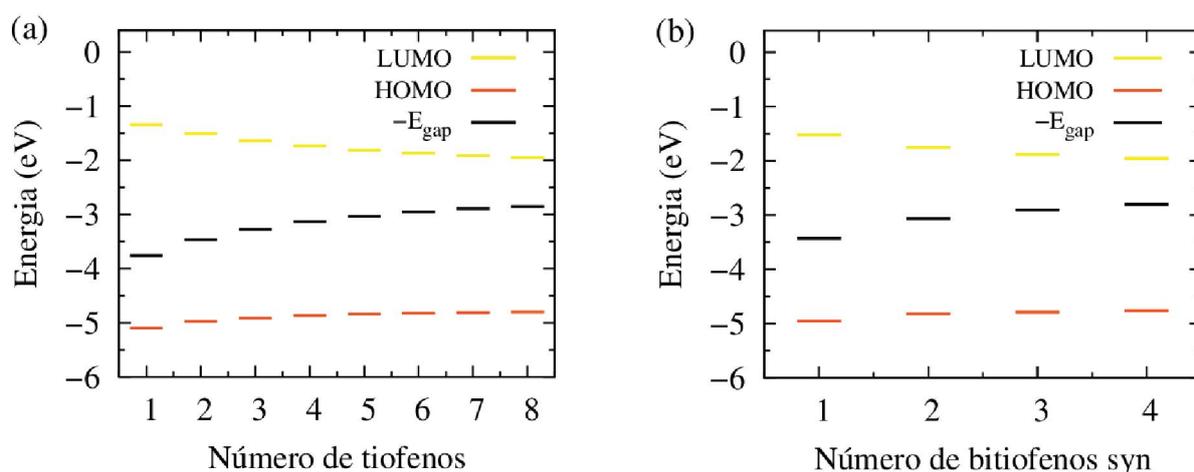


Figure 3.5 – Energias de HOMO, LUMO e $-E_{gap}$ para as moléculas no estado fundamental (a) F-(T)_n-F e (b) F-(T2)_n-F.

Tabela 3.1 – Energia do HOMO calculado com B3LYP/6-31G* e medido através de voltametria cíclica (CV) [97].

Número de tiofenos	HOMO - DFT	HOMO - Exp.
n=1	-5,10	-5,39
n=2	-4,98	-5,36
n=3	-4,91	-5,08
n=4	-4,87	-5,06
n=6	-4,82	-4,95

3.4 Copolímeros em bloco baseados em fluoreno e tiofeno

Tendo em vista que o maior valor de $\Delta\mu_{ge}$ foi obtido para a molécula com 3 bitiofenos na conformação *syn* ($\Delta\mu_{ge} = 1,06$ Debyes), simulamos copolímeros empregando essa característica. Por comparação também simulamos copolímeros com 2 bitiofenos *syn* para verificarmos se o efeito ímpar-par observado nas moléculas também ocorre com os copolímeros. Em nossas simulações, também estudaremos o efeito de aumentar o número de dioctilfluorenos de 1 até 3. Representaremos os copolímeros na forma (a,b) , sendo a o número de unidades de dioctilfluoreno e b o número de unidades de bitiofeno (figura 3.6). Portanto, os copolímeros simulados apresentam as seguintes estruturas (1,2), (1,3), (2,2), (2,3), (3,2) e (3,3). Também por comparação, simulamos os copolímeros nas mesmas estruturas (a,b) citadas, só que considerando o bitiofeno na forma *anti*. Com isso, estaremos lidando com o total de 12 copolímeros em bloco.

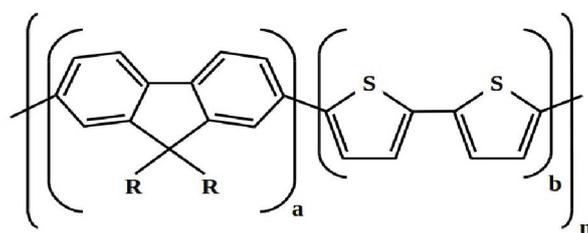


Figura 3.6 – Estrutura dos copolímeros dioctilfluoreno-bitiofeno em bloco. R representa octil.

Na construção dos copolímeros em bloco levamos em consideração um detalhe importante. Inserimos os dioctilfluorenos se repetindo de forma alternada por ser a conformação de menor energia, 0,028 eV menor, veja a figura 3.7. Na prática os dioctilfluorenos se repetindo de forma alternada levam a uma maximização da interação das alquilas com o solvente.

Na figura 3.8 as estruturas dos copolímeros em bloco (1,2), (1,3), (2,2), (2,3), (3,2) e (3,3) em sua geometria otimizada e a forma dos orbitais moleculares HOMO, HOMO-1, LUMO e LUMO+1. Verificando a energia do estado fundamental, a conformação *anti* é um pouco mais estável que a conformação *syn* para todos os copolímeros considerados, com uma diferença maior para os copolímeros com 3 bitiofenos. A diferença de energia entre as conformações *anti* e *syn* é de 0,061 eV para (1,2), 0,098 eV para (1,3), 0,067 eV para (2,2), 0,103 eV para (2,3), 0,074 eV para (3,2) e 0,100 eV para (3,3). Pelo fato da diferença de energia vir principalmente da conformação do bitiofeno, nota-se que nos casos com mais unidades de bitiofeno, (1,3), (2,3) e (3,3), a diferença é maior.

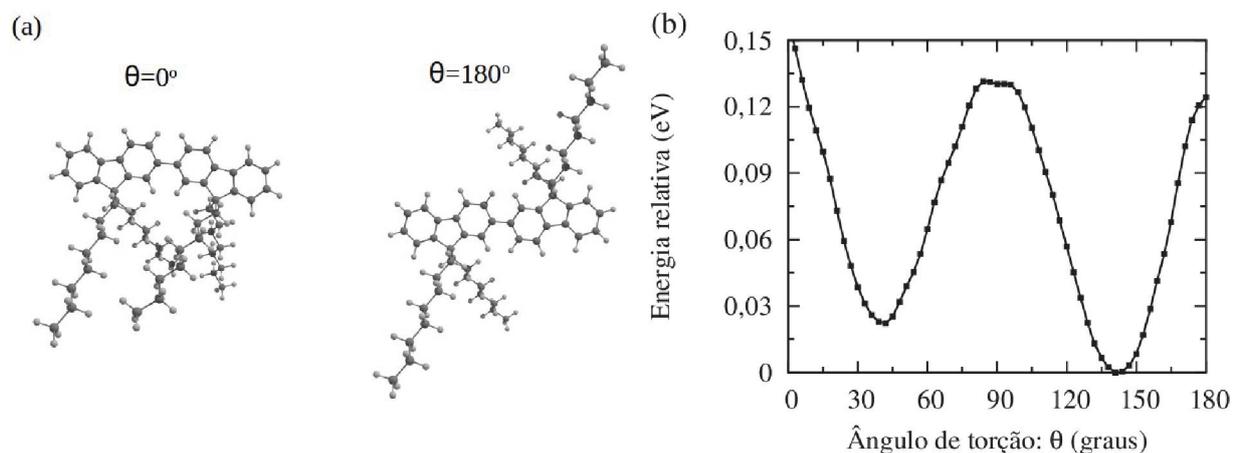


Figura 3.7 - (a) Estrutura química do dioctilfluoreno em dois estágios do cálculo de energia rotacional. (b) Resultado do cálculo de energia rotacional entre dois dioctilfluorenos. O nível de teoria utilizado no cálculo foi: B3LYP/6-31G(d,p).

Analisando os orbitais moleculares na figura 3.8, vemos que estão mais concentrados nos bitiofenos, principalmente nas estruturas (2,2), (2,3), (3,2) e (3,3) em que os orbitais moleculares HOMO e LUMO localizam-se predominantemente nos tiofenos centrais (entre os dioctilfluorenos) e os orbitais moleculares HOMO-1 e LUMO+1 localizam-se predominantemente nos tiofenos laterais. Para as estruturas (1,2) e (1,3) é evidente que todos os orbitais moleculares analisados se distribuem por toda a extensão da cadeia. Isso nos mostra que devido a grande torção na cadeia polimérica exercida por um número maior de dioctilfluorenos, estruturas (2,2), (2,3), (3,2) e (3,3), há uma quebra da conjugação eletrônica isolando os orbitais moleculares. A maior torção na cadeia polimérica pode prejudicar a condutividade intramolecular de buracos [80]. Não observa-se grande diferença entre os orbitais moleculares das conformações *anti* e *syn* de cada uma das estruturas. Com relação a linearidade da cadeia polimérica vemos que é maior para os copolímeros na conformação *anti*.

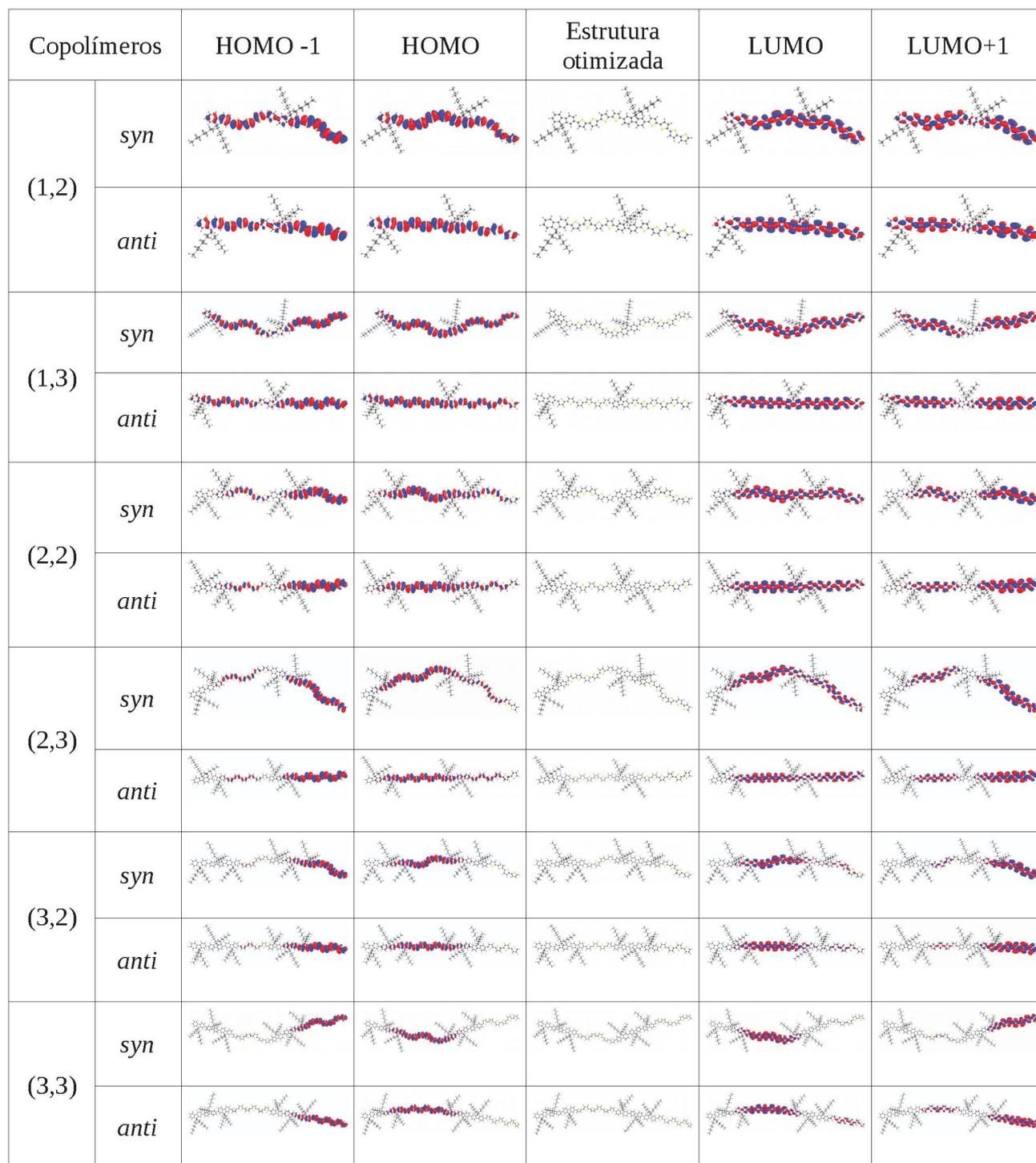


Figura 3.8 – Visão frontal da geometria otimizada, do orbitais moleculares HOMO-1, HOMO, LUMO e LUMO +1 para os copolímeros em bloco (1,2), (1,3), (2,2), (2,3), (3,2) e (3,3) na conformação *anti* e *syn* (isovalues 0.01).

As energia dos orbitais moleculares de fronteira e o *gap* HOMO-LUMO (E_{gap}) foram expostos na tabela 3.2. Verifica-se que para todas as estruturas simuladas a conformação *syn* possui o *gap* de energia um pouco menor que a conformação *anti*. Esse efeito pode ser explicado

analisando a média dos ângulos diédricos entre as unidades de dioctilfluoreno-dioctilfluoreno, dioctilfluoreno-tiofeno e tiofeno-tiofeno dos copolímeros. Os resultados expostos na figura 3.9d nos mostram que a média dos ângulos diédricos é um pouco menor para a conformação *syn* em relação a conformação *anti* em todas as estruturas simuladas. Isso influenciou nos menores valores de E_{gap} devido a maior conjugação eletrônica.

Tabela 3.2 – Energia dos orbitais moleculares de fronteira e do E_{gap} para os copolímeros em bloco (1,2), (1,3), (2,2), (2,3), (3,2) e (3,3) na conformação *anti* e *syn* (resultados em eV).

Copolímeros		HOMO -1	HOMO	LUMO	LUMO+1	E_{gap}
(1,2)	<i>syn</i>	-4,98	-4,81	-1,84	-1,69	2,97
	<i>anti</i>	-5,02	-4,85	-1,83	-1,67	3,02
(1,3)	<i>syn</i>	-4,87	-4,79	-1,94	-1,87	2,85
	<i>anti</i>	-4,91	-4,82	-1,93	-1,85	2,89
(2,2)	<i>syn</i>	-4,92	-4,82	-1,79	-1,73	3,03
	<i>anti</i>	-4,96	-4,85	-1,77	-1,70	3,08
(2,3)	<i>syn</i>	-4,84	-4,78	-1,91	-1,88	2,87
	<i>anti</i>	-4,88	-4,81	-1,89	-1,86	2,92
(3,2)	<i>syn</i>	-4,91	-4,81	-1,78	-1,73	3,03
	<i>anti</i>	-4,94	-4,84	-1,76	-1,71	3,08
(3,3)	<i>syn</i>	-4,83	-4,78	-1,90	-1,88	2,88
	<i>anti</i>	-4,87	-4,81	-1,88	-1,86	2,93

Vemos também na tabela 3.2 que as estruturas simuladas com maior número de bitiofenos em seu mero, (1,3), (2,3) e (3,3), possuem E_{gap} consideravelmente menores que as estruturas (1,2), (2,2) e (3,2), com menor quantidade de bitiofenos em seu mero. Esse resultado pode estar sendo influenciado pelo fato de termos simulado todas as estruturas com dois meros. Isso implica que os copolímeros simulados com um número maior de tiofenos são estruturas maiores, com uma quantidade maior de átomos. Uma forma de contornar esse efeito é através da extrapolação linear do E_{gap} para um número muito grande de meros [98,99], veja a figura 3.9 a, b e c. Com os resultados do E_{gap} extrapolado vemos que a diferença diminui entre as estruturas com maior número de bitiofenos em seu mero (3 bitiofenos) e as estruturas com menor número de bitiofenos em seu mero (2 bitiofenos), representando melhor a realidade física de cadeias de copolímeros com muitos meros. O menor valor de E_{gap} extrapolado foi do copolímero (1,3) que apresenta a maior proporção de bitiofenos para dioctilfluoreno. O maior valor de E_{gap}

extrapolado foi da estrutura (3,2) que apresenta a menor proporção de bitiofeno para dioctilfluoreno. Esse resultado evidencia que unidades repetidas de dioctilfluoreno inserem uma rotação na cadeia polimérica, o que acaba prejudicando a deslocalização eletrônica [80]. Observa-se também que todas as estruturas com o mesmo número de dioctilfluoreno e bitiofeno apresentaram um comportamento similar com relação as conformações, sendo que a conformação *syn* sempre apresenta um *gap* de energia menor que a conformação *anti*.

Analisando a figura 3.9d observa-se uma tendência de quanto menor a média dos ângulos diédricos, menor o valor extrapolado de E_{gap} . Os resultados estão condizentes com o que se espera devido a relação de que quanto maior a planaridade da cadeia polimérica maior a conjugação eletrônica e menor o *gap* de energia.

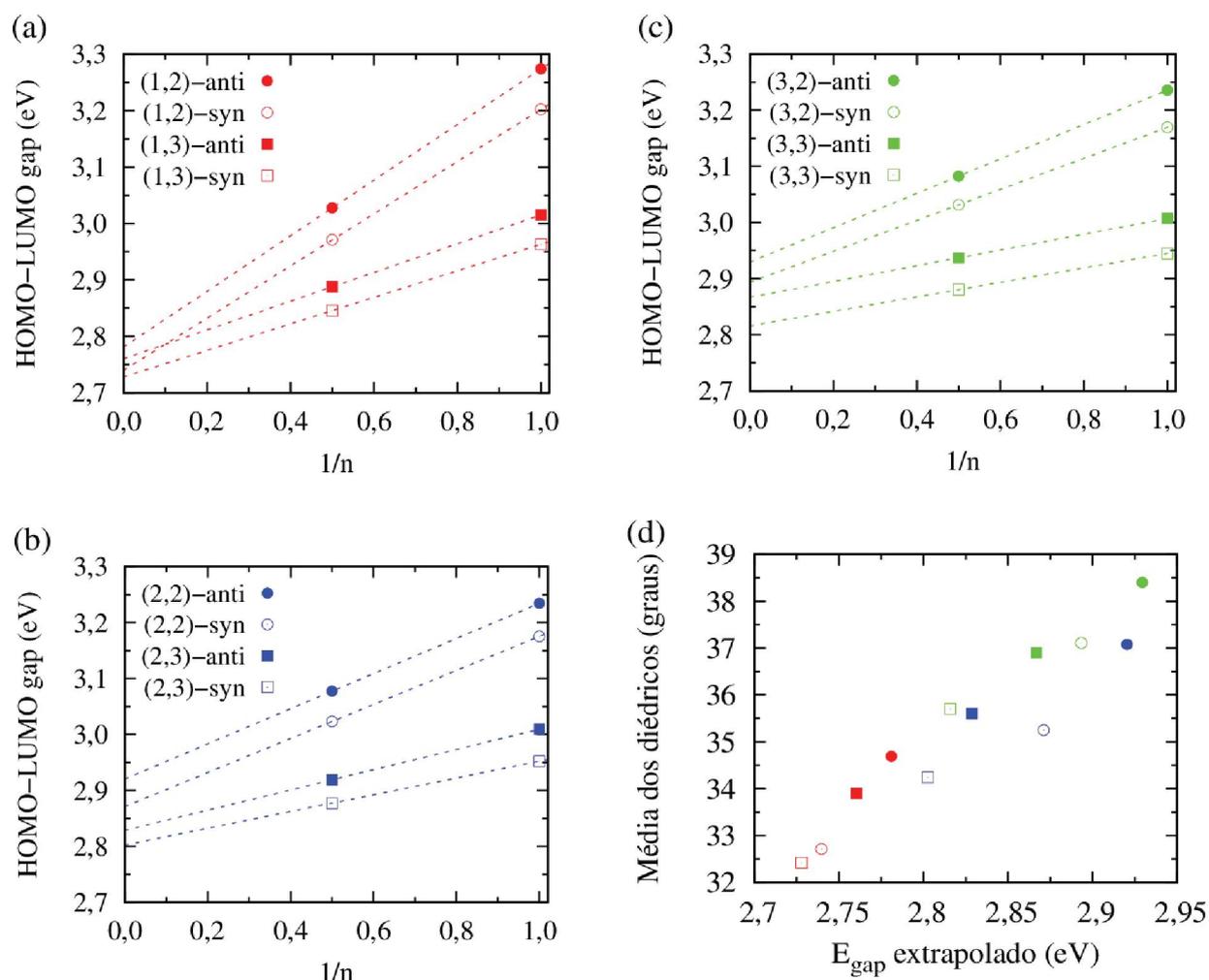


Figura 3.9 - HOMO-LUMO gap em função de $1/n$, sendo n o números de meros para os copolímeros em bloco (a) (1,2) e (1,3), (b) (2,2) e (2,3), (c) (3,2) e (3,3) na conformação *anti* e *syn*. Linhas pontilhadas representam a extrapolação linear para n muito grande. (d) A média dos ângulos diédricos em função do valor extrapolado de E_{gap} .

Também efetuamos o cálculo TD-DFT, utilizando B3LYP/6-31G* (figura 3.10), para as doze estruturas em bloco e obtivemos a força do oscilador das transições eletrônicas verticais. A transição vertical com maior força de oscilador tem sua maior contribuição proveniente da transição HOMO \rightarrow LUMO, para todas as estruturas simuladas. Já a transição vertical com a segunda maior força de oscilador tem sua maior contribuição proveniente da transição HOMO-1 \rightarrow LUMO+1 para todas as estruturas simuladas. Vemos que as transições eletrônicas para os copolímeros com 3 bitiofenos estão deslocadas para maiores comprimentos de onda comparada com os copolímeros com 2 bitiofenos. Nota-se também que as transições eletrônicas dos copolímeros na conformação *syn* estão mais deslocadas para o vermelho comparando com a conformação *anti*. Esse resultado é similar ao obtido no capítulo anterior onde tratamos de mudanças conformacionais no copolímero **F8T2** [65].

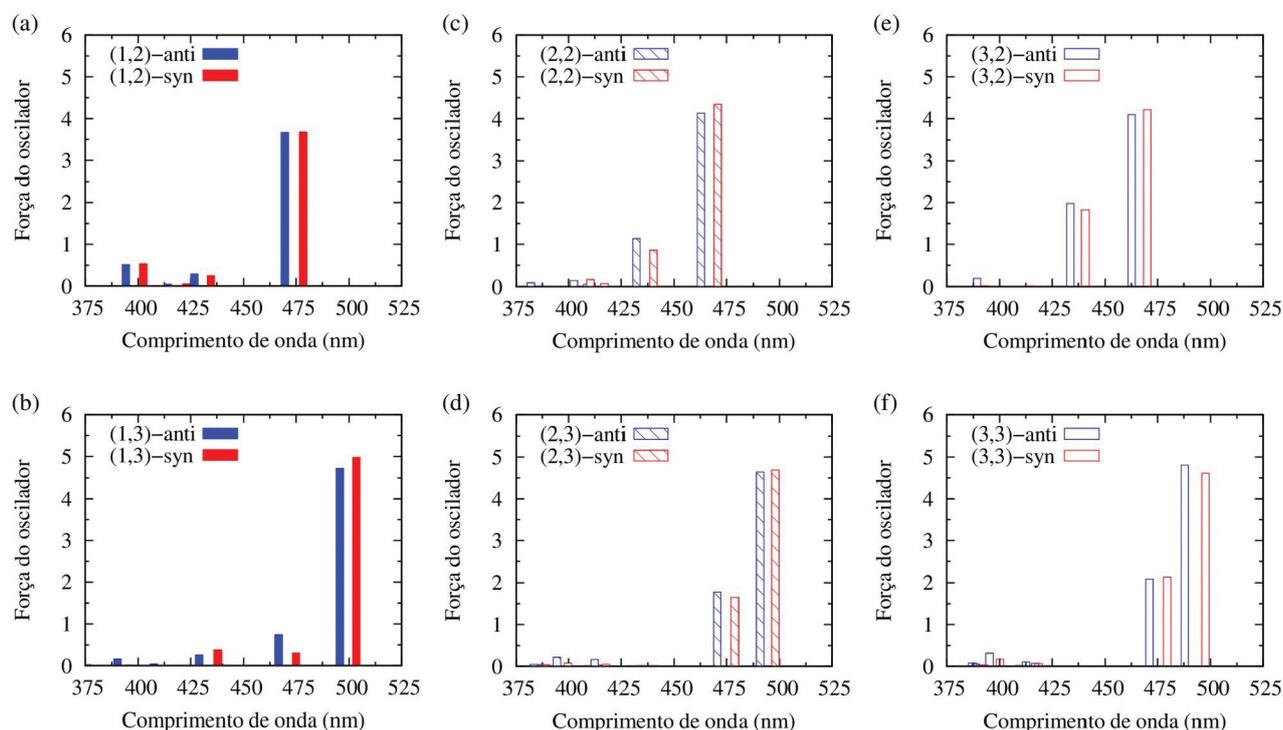


Figura 3.10 – Transições eletrônicas verticais para os copolímeros em bloco (a) (1,2), (b) (1,3), (c) (2,2), (d) (2,3), (e) (3,2) e (f) (3,3) na conformação *anti* e *syn*.

Na literatura encontramos o resultado experimental de absorção luminosa para a estrutura (1,2)-*anti* em solução[80]. No caso foi utilizado clorofórmio. Comparando com nosso resultado teórico no vácuo, vemos que há um bom acordo entre os dois (figura 3.11). Isso nos mostra a eficácia do método de simulação utilizado.

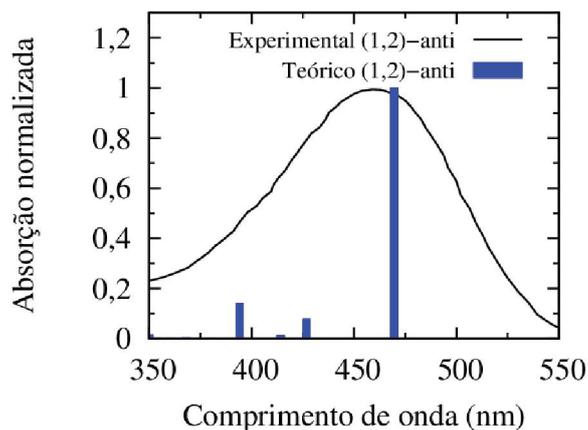


Figura 3.11 – Transições eletrônicas verticais para o copolímero (1,2)-anti (barras azuis) e o resultado experimental da absorção luminosa do material em solução de clorofórmio [80].

Nós também obtivemos os respectivos valores de μ_g , μ_e e $\Delta\mu_{ge}$ para os copolímeros, veja a figura 3.12. Interessante notar que o mesmo efeito ímpar-par obtido para as moléculas com os bitiofenos na conformação *syn*, figura 3.4b, também é observado para os copolímeros na conformação *syn*, figuras 3.12 a, c e d. A diferença observada entre as moléculas e os copolímeros foi que o efeito ímpar-par em $\Delta\mu_{ge}$ para os copolímeros não mostrou-se tão acentuado quanto para as moléculas. Isso pode ter ocorrido devido aos bitiofenos extras dos copolímeros. Nota-se que os copolímeros simulados com dois meros possuem a estrutura A-D-A-D, que de certa forma altera a distribuição de cargas comparado com as moléculas que possuem estrutura A-D-A. A diferença obtida em $\Delta\mu_{ge}$ também pode ser um efeito relacionado aos dioctilfluorenos em sequência para o caso dos copolímeros (2,3)-*syn* e (3,3)-*syn*, o que propicia uma torção na cadeia polimérica mesmo no estado excitado.

Tratando-se dos respectivos valores de μ_g , μ_e e $\Delta\mu_{ge}$ para os copolímeros com os bitiofenos na conformação *anti* (figura 3.12 b, d e f), vemos que não ocorre o efeito ímpar-par. Esse resultado já era esperado pois, neste caso, temos sempre um número par de tiofenos. Os valores de μ_g , μ_e e $\Delta\mu_{ge}$ dos copolímeros com o bitiofeno na conformação *syn* são maiores que dos copolímeros com o bitiofeno na conformação *anti*, seguindo a tendência obtida para as moléculas. Dessa forma, tendo em vista apenas os valores de $\Delta\mu_{ge}$ dentre os copolímeros simulados, aqueles que possuem 3 bitiofenos na conformação *syn* seriam mais interessantes para aumentar a dissociação de cargas. Levando também em conta a planaridade das estruturas, que é importante para o transporte de cargas e para diminuição de E_{gap} , podemos dizer que o copolímero (1,3)-*syn* (com menor número de fluorenos) seria mais interessante para aplicação

em células solares. Nossos resultados levam a conclusões similares as obtidas na Ref. [80] que demonstram uma diminuição da mobilidade de buracos com o aumento das unidades de dioctilfluoreno em sequência.

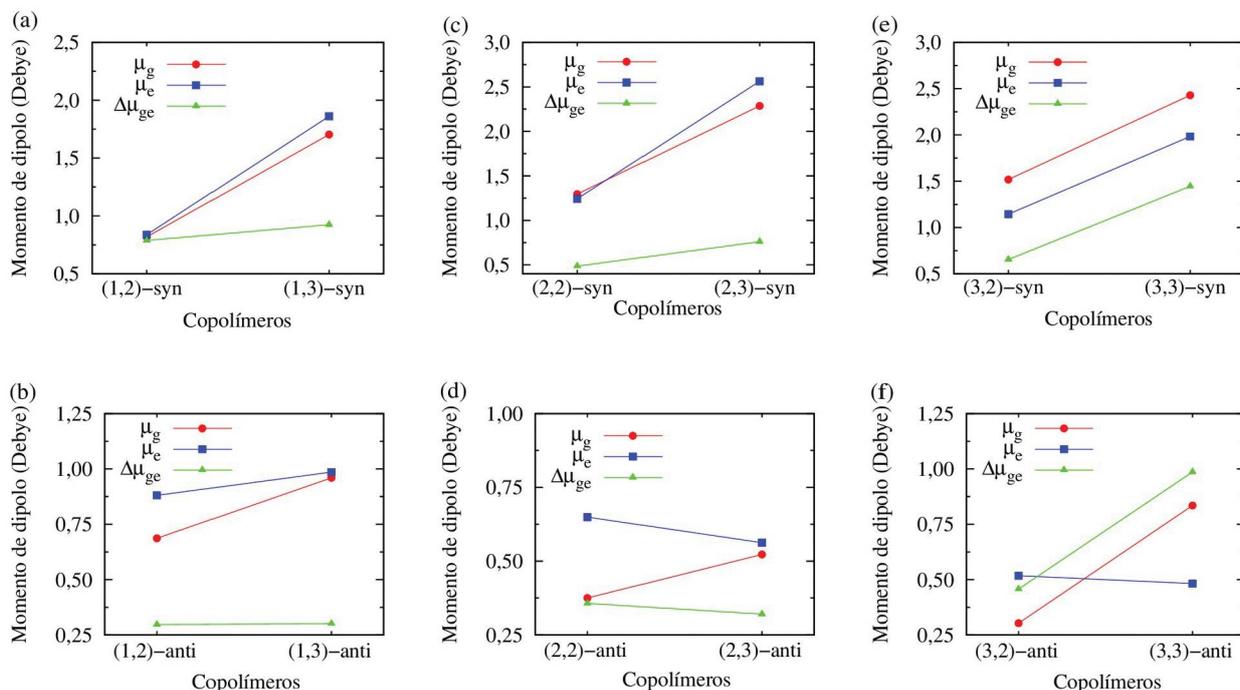


Figura 3.12 – Magnitudes de μ_g , μ_e e $\Delta\mu_{ge}$ para os copolímeros (a) (1,2)-syn, (1,3)-syn, (b) (1,2)-anti, (1,3)-anti, (c) (2,2)-syn, (2,3)-syn, (d) (2,2)-anti, (2,3)-anti, (e) (3,2)-syn, (3,3)-syn e (f) (3,2)-anti, (3,3)-anti.

3.5 Cálculo da energia de ligação do éxciton

Ao longo do capítulo mencionamos alguns trabalhos da literatura sugerindo que materiais com maior valor de $\Delta\mu_{ge}$ podem apresentar maior separação do par elétron-buraco. Isso levaria a menor energia de ligação do éxciton e conseqüentemente maior taxa de dissociação [82,84–86]. Os trabalhos citados chegaram a essa conclusão de forma fenomenológica, comparando os valores calculados de $\Delta\mu_{ge}$ com experimentos relacionados a dissociação de cargas ou densidade de corrente elétrica. Pelo fato da energia de ligação do éxciton (E_b) ser uma grandeza difícil de ser obtida com a devida precisão através de experimentos [100], o cálculo de $\Delta\mu_{ge}$ tem sido utilizado como um indicativo para a magnitude de E_b . Entretanto, o cálculo de E_b pode ser realizado através de métodos de química quântica [73]. Em um estudo recente foi visto

que os valores obtidos a partir do calculado de E_b são mais condizentes com resultados experimentais caso sejam utilizados funcionais híbridos com correções de longa distância [101]. Neste caso, o funcional B3LYP, que não possui correções para interações de longa distância, apresentou uma divergência maior dos valores de E_b comparados com resultados experimentais. As menores divergências com relação aos resultados experimentais foram obtidas, por exemplo, com os funcionais ω B97XD [93] e M06 [94]. Tendo em vista esses resultados e com o intuito de confirmar a relação entre maior $\Delta\mu_{ge}$ e menor E_b , iremos realizar o cálculo de E_b para a molécula F-(T)_n-F considerando n de 4 a 8. Dessa forma podemos verificar se o mesmo efeito ímpar-par também é obtido.

O procedimento para o cálculo de E_b exposto na Ref. [101] está justificado em detalhes na Ref. [102]. O valor de E_b para um determinado material pode ser obtido através da diferença de energia entre o estado ionizado e o estado excitado. Isso se dá pois no estado excitado (contrário do estado ionizado) o elétron e buraco estão ligados. A energia do estado ionizado é chamada de *gap* fundamental (E_{fund}) e do estado excitado de *gap* ótico (E_{opt}). E_{fund} corresponde a diferença de energia entre o potencial de ionização (IP) e a afinidade eletrônica (EA). E_{opt} corresponde a transição eletrônica do estado fundamental S_0 para o estado excitado de mais baixa energia S_1 acessível pela absorção de um fóton (pode ser obtida através do cálculo TD-DFT). Geralmente para semicondutores orgânicos E_{opt} é consideravelmente menor que E_{fund} , ou seja, apresentam alta energia de ligação do éxciton.

No contexto dos métodos de química teórica, pelo teorema de Koopmans, a energia de HOMO pode ser considerada o valor de IP negativo e a energia de LUMO pode ser considerada o valor de EA negativo [102]. Entretanto, o teorema de Koopmans é de fato uma forma aproximada de obter os valores de IP e EA . Isso se deve pelo fato de IP corresponder a diferença de energia entre estados que possuem N-1 elétrons e N elétrons e EA corresponder a diferença de energia entre estados que possuem N elétrons e N+1 elétrons. Na referência [101] o cálculo de IP , EA e E_b é realizado em vista do teorema de Koopmans ($-IP = E_{HOMO}$ e $-EA = E_{LUMO}$) e os valores de E_b apresentam grande divergência dos resultados experimentais. Uma forma mais precisa para a obtenção dessas grandezas, como discutido neste parágrafo, se dá a partir das equações:

$$IP = E_{total} (cátion) - E_{total} (neutro) , \quad (3.1)$$

$$EA = E_{total} (neutro) - E_{total} (ânion). \quad (3.2)$$

A energia total do cátion e ânion é obtida com a molécula otimizada na geometria do estado neutro. Por isso, os valores obtidos por esse método são chamados de IP e EA vertical, ou seja, sem considerar as mudanças de geometria na molécula devidas a subtração ou adição de um elétron. Portanto, o valor de E_b obtido por esse método é a energia do éxciton no instante logo após a absorção do fóton. Nesse instante a geometria da molécula ainda não foi alterada pela mudança do estado eletrônico. Um diagrama esquemático mostrando todas as energia envolvidas no cálculo de E_b pode ser visto na figura 3.13. A energia de ligação do éxciton é obtida através da equação $E_b = E_{fund} - E_{opt} = IP - EA - E_{opt}$.

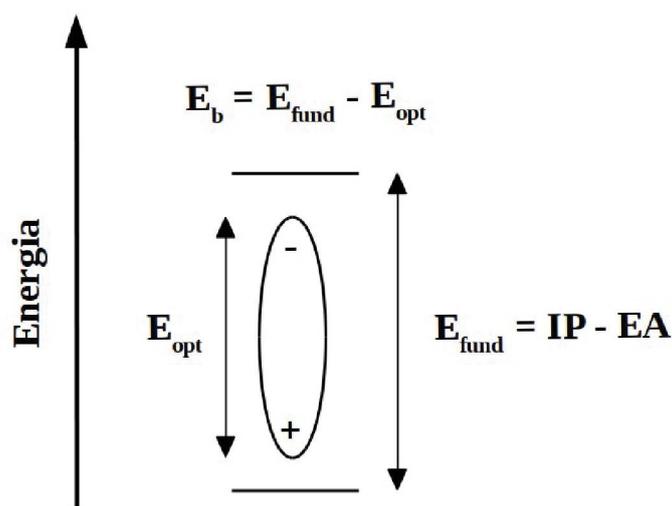


Figura 3.13 - Ilustração dos níveis de energia molecular: E_{opt} representa a diferença de energia S_1-S_0 , onde S_0 é a energia do estado eletrônico (singleto) fundamental e S_1 a energia do estado excitado (singleto) de menor energia. IP e EA correspondem ao potencial de ionização e afinidade eletrônica. O *gap* fundamental, E_{fund} , corresponde a diferença de energia $IP-EA$. A energia de ligação entre o par elétron buraco, E_b , é dada por $E_{fund}-E_{opt}$.

Para a obtenção de E_b nós realizamos todos os cálculos DFT (otimização de geometria das moléculas e obtenção de IP e EA) e TD-DFT (obtenção de E_{opt}) com o funcional ω B97XD e o conjunto de funções de base 6-31+G(d,p) (+ representa a adição de funções de difusão para todos os átomos exceto hidrogênio). Os valores das energias que compõem E_b podem ser vistos na tabela 3.3. Na figura 3.14 vemos que o efeito ímpar-par obtido anteriormente para $\Delta\mu_{ge}$ também é verificado para E_b (ressalta-se que $\Delta\mu_{ge}$ e E_b são calculados de formas totalmente distintas). Embora ainda não se saiba a expressão matemática que represente analiticamente a forma que $\Delta\mu_{ge}$ e E_b se relacionam, acreditamos que nosso resultado seja a primeira confirmação

teórica do que tem sido proposto na literatura, que maiores valores de $\Delta\mu_{ge}$ estão relacionados com menores valores de E_b . Com relação ao efeito ímpar-par nós comprovamos de uma outra forma, além da obtida com $\Delta\mu_{ge}$, que a simetria da molécula pode alterar significativamente suas propriedades eletrônicas. Analisando a média dos ângulos diédricos das moléculas, θ° , também verificamos a ocorrência do efeito ímpar-par. Vemos que θ° é menor para n ímpar e maior para n par, veja a tabela 3.3. Portanto, moléculas com um número ímpar de tiofenos tendem a ser mais planas. Isso pode levar ao aumento da deslocalização eletrônica, sendo uma possível causa para os menores valores de E_b . Pensando em aplicações que envolvam dissociação de pares elétron-buraco, a simetria molecular pode determinar se a eficiência do dispositivo será maior ou menor. Nossos resultados forneceram conclusões similares as obtidas na Ref.[82] que também estudou pequenas moléculas na estrutura A-D-A.

Tabela 3.3 - Valores calculados de IP , EA , E_{fund} , E_{opt} , E_b (em eV) e a média dos ângulos diédricos θ° . Resultados obtidos com ω B97XD/6-31+G(d,p).

F-(T) _n -F	IP	EA	E_{fund}	E_{opt}	E_b	θ°
n=4	6,6706	0,7245	5,9461	3,2583	2,6879	30,298
n=5	6,6451	0,8100	5,8351	3,1701	2,6650	29,617
n=6	6,6634	0,8267	5,8367	3,1571	2,6796	30,695
n=7	6,6416	0,8900	5,7516	3,0842	2,6674	29,521
n=8	6,6478	0,8989	5,7489	3,0713	2,6776	30,130

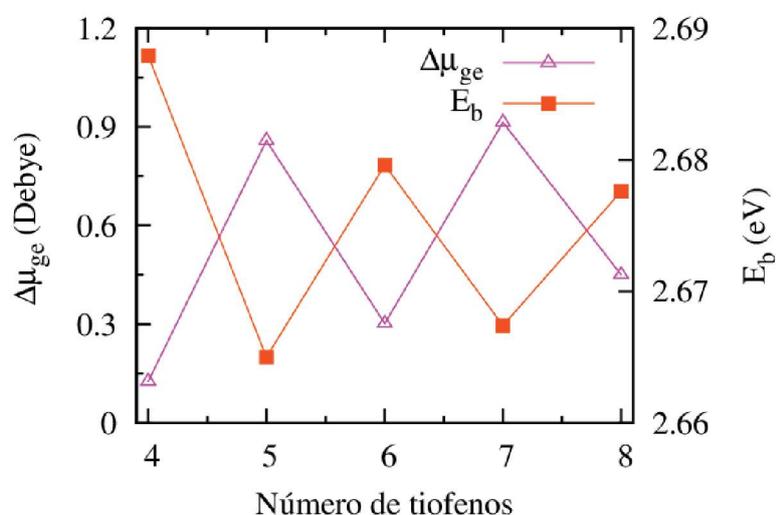


Figura 3.14 - Energia de ligação do éxciton e mudança do momento de dipolo para as moléculas F-(T)_n-F. Os valores de $\Delta\mu_{ge}$ são os mesmos da figura 3.3c obtidos com o nível de teoria ω B97XD/6-31G(d,p).

Na figura 3.14 vemos que os valores obtidos para E_b são altos, em torno de 2,6eV. Isso se deve pelo fato de termos realizados os cálculos considerando as moléculas na fase gasosa. Caso sejam considerados efeitos de estado sólido espera-se uma diminuição nos valores de E_b [102]. Neste caso teríamos uma maior proximidade entre as energias de *gap* fundamental E_{fund} e *gap* ótico E_{opt} devido a estabilização da molécula no estado sólido. Nos próximos capítulos iremos combinar o cálculo de E_b com o método implícito de solvatação teórica PCM (exposto no capítulo anterior) e obteremos valores mais próximos dos valores esperados para os materiais no estado sólido, como obtido na Ref. [73].

Os resultados apresentados neste capítulo foram publicados na revista científica “*Physical Chemistry Chemical Physics*” com o título “*Electronic and structural properties of fluorene-thiophene copolymers as function of the composition ratio between the moieties: a theoretical study*” [88].

Capítulo 4 - Efeitos da Adição de Flúor na Estrutura Química de Copolímeros e da Molécula Aceitadora de Elétrons ITIC

Neste capítulo, estudaremos as mudanças nas propriedades eletrônicas de alguns copolímeros e da molécula ITIC devido a substituição de alguns átomos de hidrogênio por átomos de flúor na estrutura química. Trabalhos com células solares relatam um considerável aumento na eficiência do dispositivo utilizando materiais com flúor na estrutura química.

4.1 Introdução

A adição do flúor na estrutura química de semicondutores orgânicos tem se mostrado uma estratégia muito eficiente no desenvolvimento de novos materiais [55,103,104]. Focando em copolímeros doadores de elétrons, a introdução do flúor nesses materiais leva a um considerável aumento na eficiência de OSCs [33]. Diferentes mecanismos tem sido propostos para explicar esse fenômeno. Por exemplo, sugere-se que a introdução do flúor leva a um aumento na afinidade eletrônica (*EA*) sem a necessidade de adicionar grupos laterais específicos na cadeia polimérica [34]. A ausência desses grupos laterais propicia um melhor empacotamento das cadeias poliméricas, o que favorece o transporte das cargas [105,106]. Além disso, a introdução do flúor também leva a um aumento no potencial de ionização (*IP*), sendo importante para aumentar a tensão de circuito aberto (V_{oc}) de OSCs [107]. Acredita-se que o flúor possa fazer ligações não covalentes com átomos de hidrogênio ou enxofre ($F\cdots H$ ou $F\cdots S$) e isso aumentaria a planaridade dos copolímeros e conseqüentemente sua cristalinidade [106,108]. Cálculos DFT da energia potencial de rotação entre unidades químicas mostram que a introdução do flúor faz com que o mínimo de energia esteja mais próximo de 0° e 180° comparado com as unidades químicas sem flúor [107,109].

Pelo fato do flúor ser o elemento químico mais eletronegativo, há um aumento da polarização eletrônica dos materiais em que o flúor substitui átomos de hidrogênio. Como consequência da introdução do flúor no material, geralmente observa-se um aumento do momento de dipolo eletrônico. Alguns trabalhos mostraram, através de métodos de química teórica, um aumento de $\Delta\mu_{ge}$ com a introdução do flúor em copolímeros e aumento na eficiência das OSCs [110,111].

Apesar das vantagens citadas acima, detalhes das mudanças físico-química nos materiais em que há a inserção do flúor e, sua relação com o aumento da eficiência de OSCs precisam ser

melhor compreendidas [33].

Neste capítulo aplicaremos cálculos DFT/TD-DFT para estudar as variações na estrutura eletrônica de três pares de oligômeros e um par de moléculas com e sem flúor. Em particular, os oligômeros simulados representam copolímeros doador-aceitador (D-A) em que átomos de flúor foram inseridos em benzotiadiazol (unidade aceitadora) [110,112,113] ou tiofeno (unidade doadora) [71,114]. Como pode ser visto na figura 4.1, o primeiro par de copolímeros é composto por **DTBT** (4,7-di(thiophen-2-yl)benzothiadiazole) ligado com **DT** (dois tiofenos) para o caso sem flúor e **DTffBT-DT** para o caso com flúor [107]. A diferença entre o primeiro e o segundo par de copolímeros é a mudança do grupo **DT** pelo grupo **NDT** (naphtho[2,1-b:3,4-b0]dithiophene) [109]. O terceiro par de copolímeros é composto por **PBDT** (4,8-bis((2-ethylhexyl)-oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']dithiophene) ligado a **T** (um tiofeno) para o caso sem flúor e **PBDT-ffT** para o caso com flúor [105]. Esses pares de copolímeros foram aplicados em OSCs juntamente com o aceitador **PC₇₁BM** e foram obtidos aumentos significativos na eficiência do dispositivo utilizando os materiais com flúor. No caso do par de moléculas aceitadoras, escolhemos estudar os não-fulerenos **ITIC** e **ITIC-4f**. O **ITIC** vem sendo bastante explorado na literatura das OSCs como aceitador não-fulereno de alta eficiência [45,115,116]. Além disso, foi visto que a introdução de quatro átomos de flúor no **ITIC** levou a um aumento da eficiência das OSCs, chegando a 13,5%, um resultado que está entre os maiores da atualidade [48,117].

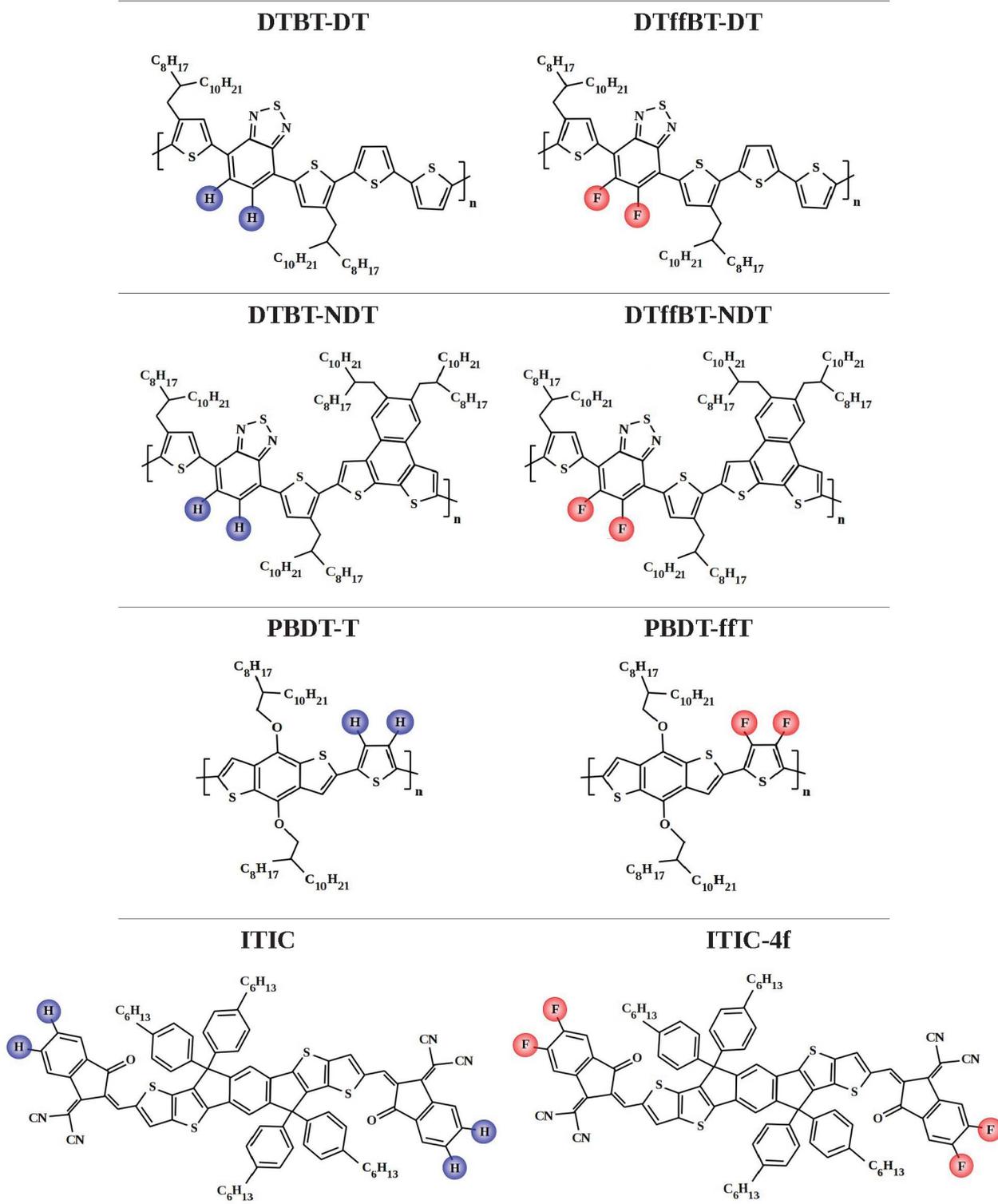


Figura 4.1 - Estrutura química dos materiais estudados neste capítulo com e sem flúor.

4.2 Métodos de simulação

O primeiro passo é a otimização de geometria dos materiais expostos na figura 4.1. Para diminuir o custo computacional devido a otimização de estruturas com muitos átomos, nós utilizamos duas simplificações. A primeira delas foi substituir os grupos laterais, C_8H_{17} e $C_{10}H_{21}$ para os oligômeros e C_6H_{13} para as moléculas, veja figura 4.1, por grupos metil, CH_3 . Esse procedimento tem sido feito em muitos trabalhos [98,109], sendo justificado pelo fato de que os grupos laterais servem principalmente para solubilização dos materiais, exercendo pouca influência nas propriedades eletrônicas. A segunda simplificação foi considerar oligômeros de dois meros ($n=2$). Com os resultados, obtidos para esses oligômeros, de potencial de ionização, afinidade eletrônica, *gap* fundamental, *gap* ótico e energia de ligação do éxciton, realizamos uma extrapolação linear com relação ao recíproco do número de meros ($1/n$) para um número muito grande de meros ($n=\infty$) [99]. Com a extrapolação podemos realizar uma comparação melhor dos nossos resultados com alguns valores experimentais obtidos da literatura.

Considerando o método DFT, muitos trabalhos na literatura realizam a otimização de geometria utilizando o funcional híbrido B3LYP [89]. Entretanto, esse funcional pode levar a estruturas excessivamente planas e com isso alta deslocalização eletrônica, como citado em alguns trabalhos [83,90]. Uma forma de evitar esses efeitos é utilizando, para a otimização de geometria das moléculas, funcionais híbridos com correções de longo alcance, que incluem funções de dispersão empíricas, minimizando o erro de deslocalização eletrônica [107]. Um exemplo dessa classe de funcionais é o ω B97XD[93]. Neste capítulo realizaremos a maioria dos cálculos (detalhes mais adiante) que envolvem otimizações de geometria com ω B97XD/6-31G(d,p).

Através de cálculos DFT e TD-DFT utilizando ω B97XD/6-31G(d,p) iremos obter os valores de momento de dipolo no estado fundamental (μ_g), momento de dipolo no estado excitado (μ_e) e da variação entre eles $\Delta\mu_{ge} = |\mu_g - \mu_e|$. Esse cálculo será feito considerando apenas monômeros devido ao alto custo computacional envolvido na otimização de geometria do estado excitado via TD-DFT.

Com o intuito de obter a energia dos materiais no estado sólido, utilizaremos o método PCM de solvatação teórica. No capítulo 2 utilizamos o método PCM para simular o ambiente de solvente, **DIO** ou clorobenzeno, em que um mero de **F8T2** foi inserido. Neste capítulo utilizaremos o método PCM com uma finalidade diferente. Com o método PCM iremos simular um ambiente com as próprias características do material, ou seja, estaremos realizando uma

aproximação para simular o material no estado sólido [73]. Na seção 2.3, do capítulo 2, descrevemos o procedimento para obtenção da constante dielétrica do **DIO**, equações 2.1 e 2.2, que foi utilizada como parâmetro de entrada para realização do cálculo PCM. O mesmo procedimento será realizado para cada um dos copolímeros e moléculas da figura 4.1. A polarizabilidade eletrônica, volume molecular e constante dielétrica foram obtidos a partir da simulação de monômeros e das moléculas com o nível de teoria ω B97XD/6-31G(d,p). Os valores obtidos estão expostos na tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Polarizabilidade eletrônica, volume molecular e constante dielétrica.

Materiais	α (Bohr ³)	Volume (Bohr ³ /mol)	ϵ
ITIC	1176,71	9183,411	4,48 (4,5 ^a)
ITIC-4f	1189,97	8966,444	4,75
DTBT-DT	488,04	4415,886	3,59
DTffBT-DT	488,30	4136,542	3,93
DTBT-NDT	664,90	5817,317	3,75
DTffBT-NDT	691,55	6048,953	3,76
PBDT-T	308,88	3731,677	2,59
PBDT-ffT	318,57	3673,560	2,71

^a Resultado experimental obtido por medidas de capacitância-voltagem[118].

Seguindo o procedimento descrito no capítulo anterior (seção 3.5) também obtivemos IP , EA , E_{fund} , E_{opt} e E_b para os materiais da figura 4.1 considerando o método PCM com os valores de ϵ apresentados na tabela 4.1. Uma diferença deste capítulo com relação a seção 3.5 é que os cálculos das energias foram obtidos com M06/6-31G(d,p) na geometria das moléculas otimizadas com ω B97XD/6-31G(d,p). Esse procedimento foi utilizado pelo fato de que os valores de E_{opt} obtidos com o funcional M06 [94] são mais condizentes com valores da literatura. Na tabela 4.2 estão expostos os valores calculados de IP comparados com resultados obtidos da literatura e nota-se uma boa concordância entre eles, o que demonstra a precisão do método de simulação utilizado. Os valores obtidos das energias IP , EA , E_{opt} e E_b para os copolímeros com um mero, dois meros e um número infinito de meros (extrapolado) estão expostos nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 no fim desta seção. Nas próximas seções iremos analisar com detalhes esses resultados.

Tabela 4.2 - Potencial de ionização (*IP*) obtido para os materiais no estado sólido com o método PCM e valores experimentais obtidos da literatura. *n* é o número de meros e $n=\infty$ é o resultado obtido com a extrapolação linear para um número muito grande de meros. Resultados em eV.

Materials	<i>IP</i> (eV)			Exp.	Ref. for Exp.
	<i>n</i> =1	<i>n</i> =2	<i>n</i> = ∞		
ITIC	5,65	-	-	5,50 ^a	[48]
ITIC-4f	5,69	-	-	5,66 ^a	
DTBT-DT	5,59	5,42	5,24	5,31 ^b	[111]
DTffBT-DT	5,64	5,45	5,26	5,38 ^b	
DTBT-NDT	5,51	5,36	5,20	5,36 ^b	[119]
DTffBT-NDT	5,53	5,39	5,25	5,41 ^b	
PBDT-T	5,86	5,58	5,30	5,04 ^c	[70]
PBDT-ffT	5,90	5,66	5,41	5,29 ^c	

^a Obtido a partir de espectroscopia ultravioleta de fotoelétrons (UPS). ^b Medidas eletroquímicas com voltametria cíclica. ^c Medido através de espectroscopia de fotoelétrons em ar (PESA).

Dando continuidade aos métodos de simulação, iremos utilizar a relação de Einstein para investigar as propriedades de transporte dos materiais com e sem flúor. A relação de Einstein nos fornece a mobilidade de buracos ou elétrons que ocorre via *hopping* através da seguinte expressão:

$$\mu_{h/e} = \frac{e D_{h/e}}{k_B T} = \frac{e L^2 k_{h/e}}{k_B T}, \quad (4.1)$$

onde k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, e é a carga elementar, D é o coeficiente de difusão, L é a separação entre sítios e $k_{h/e}$ é a taxa de transferência de carga para o transporte entre moléculas adjacentes [17,18]. O subscrito h está associado a quantidades relacionadas ao transporte de buracos, enquanto que o subscrito e está associado a quantidades relacionadas ao transporte de elétrons. $k_{h/e}$ pode ser estimada no âmbito da teoria semi-clássica de Marcus/Hush da forma:

$$k_{h/e} = \frac{4\pi^2}{h} \frac{1}{\sqrt{4\pi\lambda_{h/e}k_B T}} t_{h/e}^2 \exp\left[\frac{-\lambda_{h/e}}{4k_B T}\right], \quad (4.2)$$

onde a energia de reorganização intramolecular, $\lambda_{h/e}$, e a integral de transferência de carga (ou acoplamento eletrônico), $t_{h/e}$, são os dois parâmetros principais que governam o comportamento da taxa de transferência de carga [120,121]. Pela equação 4.2 nota-se que a taxa de transferência de carga aumenta com valores mais baixos de energia de reorganização e valores mais altos de acoplamento eletrônico. Entretanto, a equação 4.2 só é válida para regimes em que $\lambda_{h/e} \gg t_{h/e}$, ou seja, justamente no regime de transporte de cargas por *hopping* [122]. Casos em que a energia de reorganização é da ordem do acoplamento eletrônico, $\lambda_{h/e} \cong t_{h/e}$, estão relacionados com alta deslocalização das cargas no material, ou seja, o contrário do caso do *hopping*, em que as cargas saltam entre estados localizados. Um detalhe importante para mencionar é que $\mu_{h/e}$ calculado através das equações 4.1 e 4.2 nos fornece valores ideais, sendo que efeitos relacionados com desordem energética, de posição ou a presença de armadilhas são negligenciados por simplicidade. Em outras palavras, os valores obtidos representam o limite superior para $\mu_{h/e}$ [123]. No entanto, esta abordagem é útil porque pode mensurar facilmente as variações relacionadas as propriedades de transporte devido a modificações químicas das moléculas.

A energia de reorganização intramolecular $\lambda_{h/e}$ pode ser obtida através de:

$$\lambda_{h/e} = (E_0^+ - E_{\pm}^+) + (E_{\pm}^0 - E_0), \quad (4.3)$$

onde $E_0^+(E_0^-)$ é a energia do cátion (ânion) calculada na geometria da molécula neutra e $E_{\pm}^+(E_{\pm}^-)$ é a energia do cátion (ânion) calculada na geometria do cátion (ânion); $E_{\pm}^0(E_{\pm}^0)$ é a energia da molécula neutra calculada na geometria do cátion (ânion) e E_0 é a energia da molécula neutra na geometria da molécula neutra [124], veja a figura 4.2. Nós iremos negligenciar a componente externa da energia de reorganização que leva em conta efeitos intermoleculares [17,125], pois foi visto em outros trabalhos que ela é muito pequena com relação a componente interna [126,127]. Foi visto na literatura que a energia de reorganização calculada com o funcional híbrido B3LYP e o conjunto de funções de base 6-31G(d,p) leva a valores próximos de resultados experimentais [128]. Portanto, utilizaremos B3LYP/6-31G(d,p) para o cálculo de $\lambda_{h/e}$.

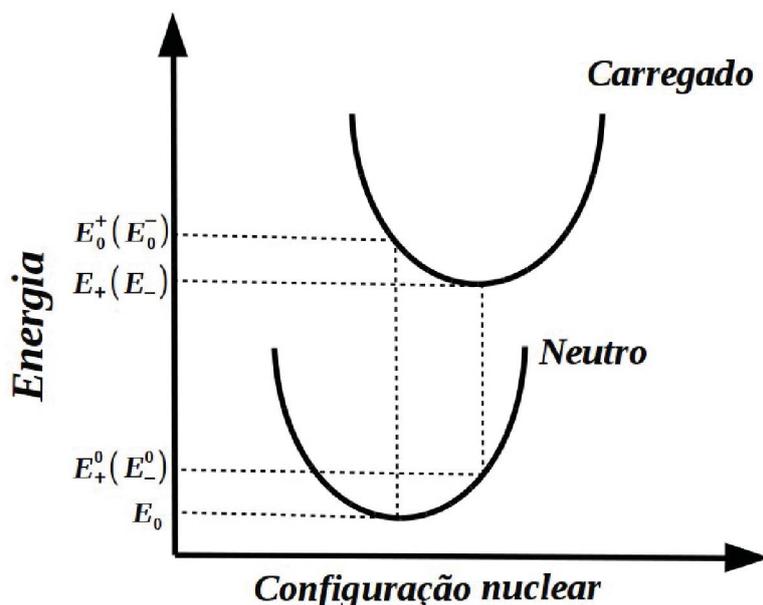


Figura 4.2 – Representação esquemática da superfície de energia potencial molecular em função da configuração nuclear no estado neutro e carregado. A energia de reorganização intramolecular pode ser obtida através de $\lambda_{h/e} = (E_0^\pm - E_\pm) + (E_\pm^0 - E_0)$.

O acoplamento eletrônico, $t_{h/e}$, será obtido simulando dímeros moleculares (complexos de duas moléculas iguais). Para isto nós utilizamos a estrutura otimizada dos materiais isolados com ω B97XD/6-31G(d,p) e os colocamos em uma configuração típica de empacotamento molecular π - π (*face-on*). Esse procedimento implica que os valores de mobilidade estimados a partir da equação 4.1 estarão relacionados com o processo de *hopping* ao longo da direção de empilhamento π - π . Com os materiais postos em uma configuração típica de empacotamento molecular π - π , realizamos um segundo cálculo de minimização da energia com o mesmo nível de teoria para obtermos a configuração mais estável dos dímeros. Devido ao alto custo computacional envolvido na otimização de dímeros moleculares envolvendo muito átomos, nós realizamos esses cálculos considerando apenas um mero no caso dos copolímeros. Após a otimização da geometria dos dímeros, o acoplamento eletrônico entre os orbitais HOMO, $|t_h|$, e entre os orbitais LUMO, $|t_e|$, foram obtidos através do método de fragmentação de orbitais [122,129] implementado com o software de análise de orbitais moleculares AOMix [130]. Tratando-se das grandezas relacionadas ao transporte de cargas, $\mu_{h/e}$, $k_{h/e}$, $\lambda_{h/e}$ e $|t_{h/e}|$, nós iremos calcular para os copolímeros doadores de elétrons apenas as grandezas relacionadas ao transporte de buracos (com subscrito *h*) e para as moléculas aceitadoras de elétrons iremos calcular apenas as grandezas relacionadas ao transporte de elétrons (com subscrito *e*).

Realizamos um cálculo adicional da diferença de energia do dímero no estado

fundamental com relação a energia somada dos materiais isolados no estado fundamental. Essa grandeza é uma estimativa da energia de ligação do dímero e está relacionada com a estabilidade da estrutura formada [131].

Tabela 4.3 - Potencial de ionização (IP), afinidade eletrônica (EA), gap ótico (E_{opt}) e energia de ligação do éxciton (E_b) para as moléculas e oligômeros com um mero ($n=1$). Cálculos realizados com o método PCM. Resultados em eV.

Materiais	n=1				
	IP	EA	E_{fund}	E_{opt}	E_b
ITIC	5,65	3,20	2,45	1,94	0,51
ITIC-4f	5,69	3,31	2,38	1,91	0,47
DTBT-DT	5,59	2,29	3,30	2,36	0,94
DTffBT-DT	5,64	2,43	3,21	2,34	0,87
DTBT-NDT	5,51	2,34	3,17	2,31	0,86
DTffBT-NDT	5,53	2,46	3,07	2,25	0,82
PBDT-T	5,86	1,13	4,73	3,40	1,33
PBDT-ffT	5,90	1,36	4,54	3,27	1,28

Tabela 4.4 - Potencial de ionização (IP), afinidade eletrônica (EA), gap ótico (E_{opt}) e energia de ligação do éxciton (E_b) para os oligômeros com dois meros ($n=2$). Cálculos realizados com o método PCM. Resultados em eV.

Materiais	n=2				
	IP	EA	E_{fund}	E_{opt}	E_b
DTBT-DT	5,42	2,45	2,97	2,17	0,80
DTffBT-DT	5,45	2,58	2,87	2,14	0,73
DTBT-NDT	5,36	2,47	2,89	2,16	0,73
DTffBT-NDT	5,39	2,58	2,81	2,11	0,70
PBDT-T	5,58	1,75	3,83	2,76	1,07
PBDT-ffT	5,66	2,00	3,66	2,64	1,01

Tabela 4.5 – Extrapolação linear para um número grande de meros ($n=\infty$) do potencial de ionização (IP), afinidade eletrônica (EA), gap ótico (E_{opt}) e energia de ligação do éxciton (E_b). Resultados em eV.

Materials	$n=\infty$				
	IP	EA	E_{fund}	E_{opt}	E_b
DTBT-DT	5,24	2,60	2,64	1,99	0,65
DTffBT-DT	5,26	2,74	2,52	1,94	0,58
DTBT-NDT	5,20	2,59	2,61	2,00	0,61
DTffBT-NDT	5,25	2,70	2,55	1,98	0,57
PBDT-T	5,30	2,37	2,93	2,11	0,82
PBDT-fft	5,41	2,65	2,76	2,02	0,74

4.3 Efeitos da introdução do flúor nos oligômeros

Iremos analisar primeiramente os efeitos da introdução do flúor na distribuição de cargas dos monômeros. Na figura 4.3 vemos uma grande alteração na distribuição de carga na região em que o flúor é inserido. Devido a alta afinidade eletrônica do flúor, os átomos de carbono dos grupos químicos **ffBT** e **fft** tornam-se mais positivos comparado aos átomos de carbono dos grupos químicos **BT** e **T**. Um efeito similar a esse foi observado na literatura com a introdução do flúor em sistemas aromáticos [132]. O aumento da polarização na região ajuda a reduzir o nível de energia dos orbitais moleculares π [33]. Nota-se nos resultados apresentados nas tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 que IP e EA aumentam com a introdução do flúor, um resultado condizente com o que é observado experimentalmente [133].

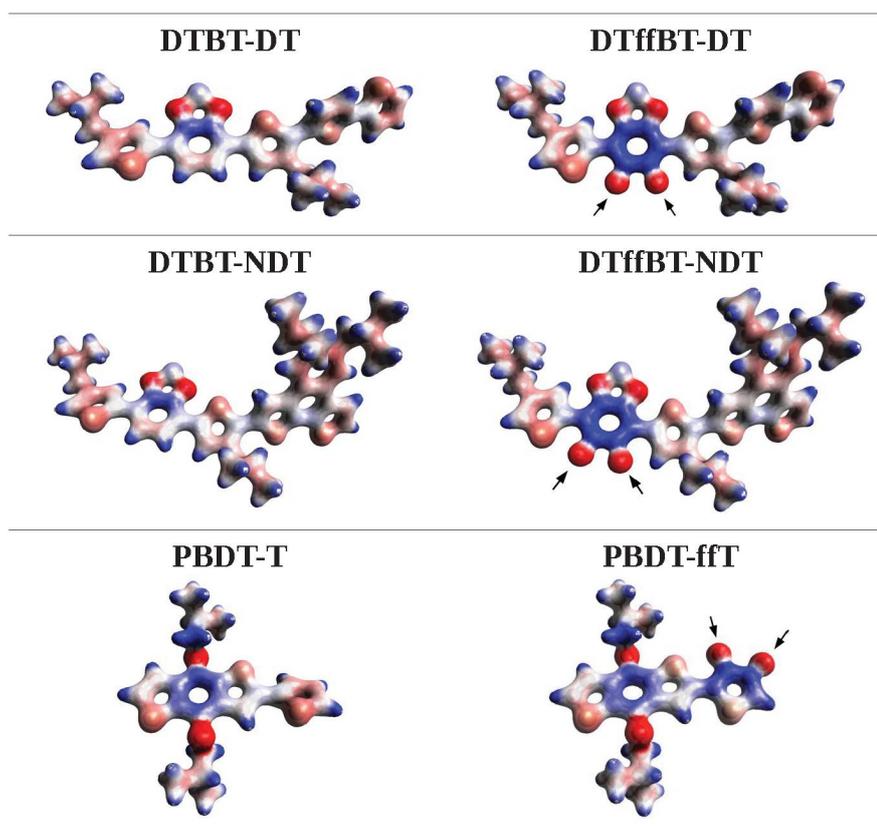


Figura 4.3 - Distribuição na densidade de cargas dos monômeros com e sem flúor. Em vermelho (azul) regiões com alta densidade de carga negativa (positiva). Os átomos de flúor estão indicados com setas.

Pelo fato da introdução do flúor modificar os valores de IP e EA , a energia de ligação do éxciton ($E_b = IP - EA - E_{opt} = E_{fund} - E_{opt}$) também pode ser afetada. Nossos resultados mostraram um maior aumento nos valores de EA com relação aos valores de IP após a introdução do flúor nos materiais, levando a uma queda em E_{fund} . Também vimos que E_{opt} sofre um decréscimo de energia possivelmente relacionado a maior planaridade dos oligômeros com flúor. A média dos ângulos diédricos entre unidades químicas adjacentes [65] para os oligômeros pode ser vista na tabela 4.6 e mostra que os materiais com flúor apresentam maior planaridade. Também vemos que a introdução do flúor leva a uma diminuição de E_{fund} maior que a diminuição de E_{opt} , o que propicia menores valores de E_b , veja a figura 4.4. Nós também obtivemos os valores de $\Delta\mu_{ge}$ para os materiais e verificamos um aumento na magnitude com a introdução do flúor de forma semelhante a outros trabalhos da literatura [110,111]. Portanto, da mesma forma exposta no capítulo anterior [88], confirmamos a relação envolvendo maiores valores de $\Delta\mu_{ge}$ com menores valores de E_b . Importante mencionar que nossos resultados ajudam a compreender alguns efeitos observados através de experimentos com relação a introdução do flúor nos polímeros. Foi observado uma melhor eficiência na separação e extração de cargas em OSCs que utilizaram

PBDT-ffT no lugar de **PBDT-T** [70]. Na Ref. [111] foi relatado uma diminuição da recombinação bimolecular com a utilização de **DTffBT-DT** ao invés de **DTBT-DT**. Esses resultados podem ser interpretados como decorrência direta dos menores valores de E_b dos materiais com flúor.

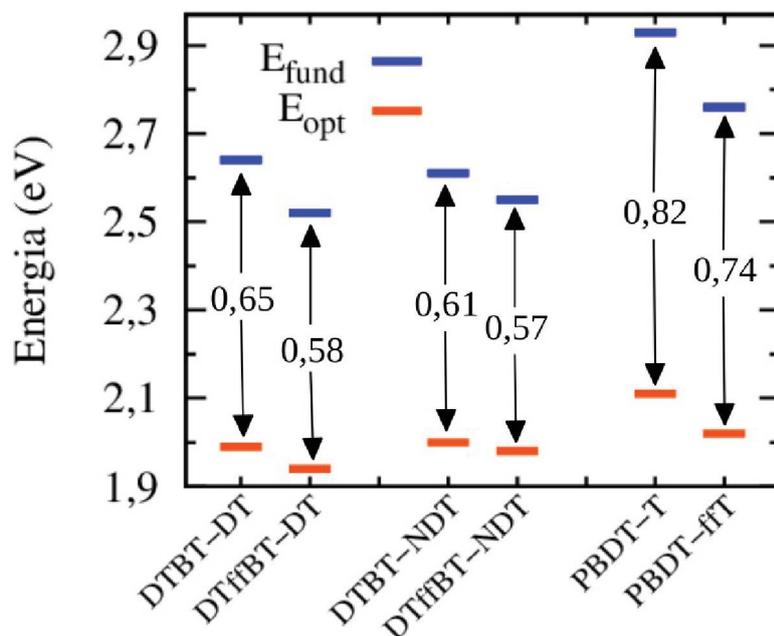


Figura 4.4 – Valores extrapolados da energia do *gap* fundamental (E_{fund}) e do *gap* ótico (E_{opt}) obtidas com o método PCM para os pares de polímeros com e sem flúor. Em destaque entre as setas estão os valores da energia de ligação do éxciton $E_b = E_{fund} - E_{opt}$.

Como mencionado na introdução deste capítulo, através de cálculos DFT alguns trabalhos da literatura mostraram que o flúor leva a um aumento da planaridade dos copolímeros [107,109]. Nossos resultados também mostraram esse efeito (tabela 4.6), mas a razão para o aumento da planaridade ainda não está muito clara. Alguns trabalhos afirmam que a principal causa desse efeito é a interação do flúor com átomos de hidrogênio da própria cadeia polimérica [33]. Essa interação também poderia estar ocorrendo entre o flúor e átomos de enxofre ou mesmo com outros átomos de flúor [108]. Esse tipo de interação intramolecular não covalente pode levar a um enrijecimento estrutural que pode se refletir em uma diminuição da energia de reorganização intramolecular, λ_h . Mais adiante, em nossas discussões relacionadas ao transporte de buracos trataremos novamente desse assunto.

Tabela 4.6 – Valores extrapolados da energia de ligação do éxciton (E_b), variação do momento de dipolo ($\Delta\mu_{ge}$) e média dos ângulos diédricos entre unidades químicas adjacentes (θ°). Os valores de $\Delta\mu_{ge}$ foram obtidos para monômeros. Os valores de θ° foram obtidos para os oligômeros com dois meros.

Materials	E_b (eV)	$\Delta\mu_{ge}$ (Debyes)	θ°
DTBT-DT	0,65	0,59	30,37
DTffBT-DT	0,58	0,61	25,11
DTBT-NDT	0,61	0,60	31,09
DTffBT-NDT	0,57	0,89	23,62
PBDT-T	0,82	0,53	21,33
PBDT-ffT	0,74	0,76	4,27

Na figura 4.5 foram expostos os orbitais moleculares de fronteira para os oligômeros com e sem flúor. Nota-se que orbitais moleculares de fronteira se estendem até o local onde há a presença do flúor. Isso não é verificado para os átomos de hidrogênio [33]. Observa-se também que, para os oligômeros baseados em benzotiadiazol (**DTBT-DT**, **DTffBT-DT**, **DTBT-NDT** e **DTffBT-NDT**), o orbital HOMO está deslocalizado ao longo da cadeia, enquanto que o orbital LUMO encontra-se mais localizado nas proximidades do benzotiadiazol que é uma unidade química com forte caráter aceitador de elétrons. No caso dos oligômeros **PBDT-T** e **PBDT-ffT** em que o flúor foi inserido na unidade de tiofeno, observa-se que tanto o orbital HOMO quanto o orbital LUMO estão deslocalizados ao longo de toda extensão da cadeia. Talvez a maior sobreposição entre os orbitais HOMO e LUMO, dos oligômeros **PBDT-T** e **PBDT-ffT**, esteja influenciando no fato de possuírem maiores valores de E_b comparado com os outros quatro oligômeros baseados em benzotiadiazol. É de se esperar que a maior separação espacial entre os orbitais HOMO e LUMO nos oligômeros esteja relacionada com maior separação entre o par elétron-buraco, levando a diminuição de E_b [15].

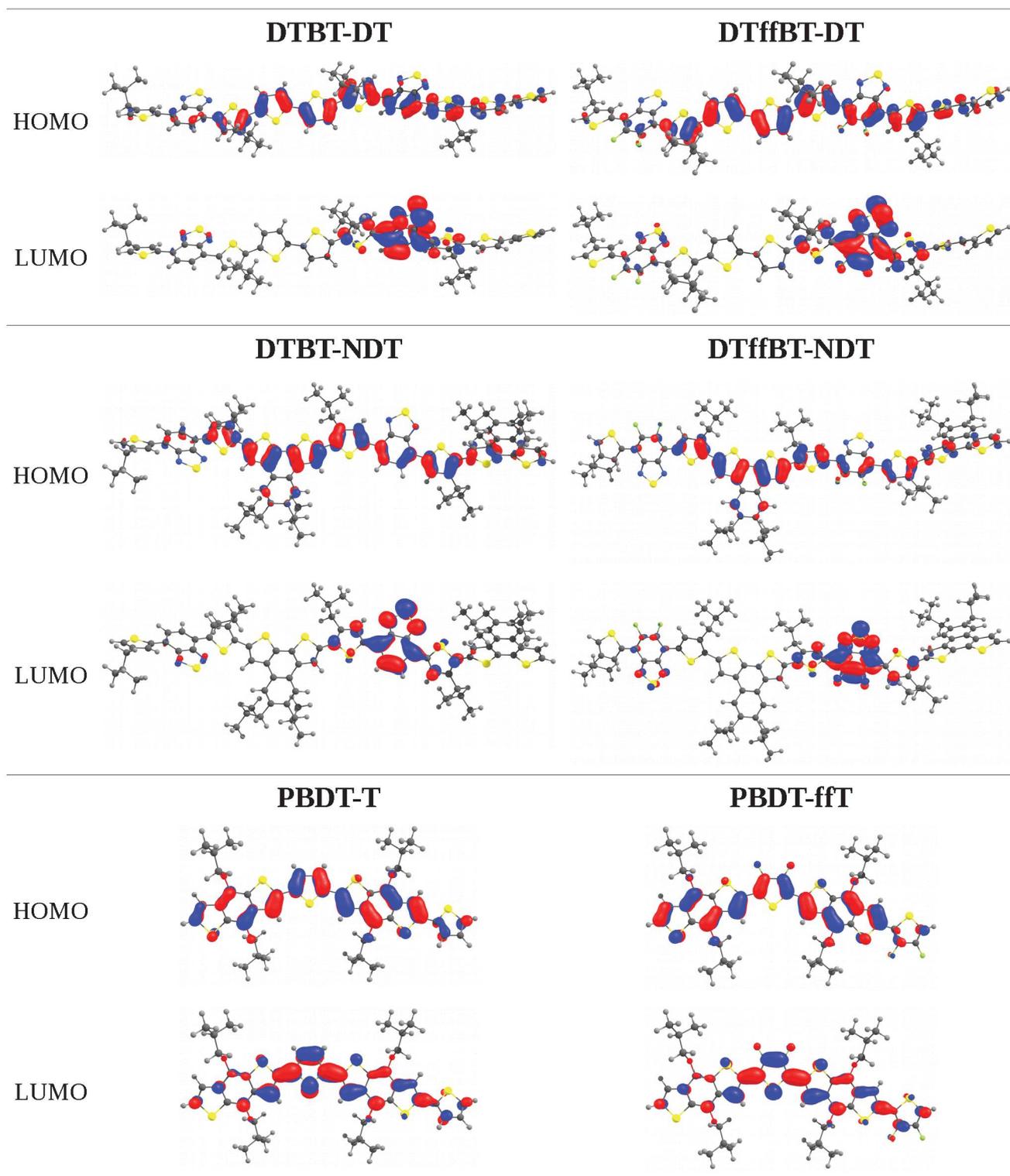


Figura 4.5 - Orbitais HOMO e LUMO dos oligômeros com e sem flúor.

4.4 Transporte de buracos

Nesta seção iremos avaliar o transporte de buracos dos oligômeros e as alterações provocadas pela introdução do flúor. O primeiro resultado obtido foi que o flúor realmente

aumenta a rigidez dos oligômeros. Isso foi constatado pela diminuição da energia de reorganização intramolecular, λ_h , veja a tabela 4.7. Esse efeito provavelmente está relacionado à formação de ligações não-covalentes intramoleculares com a introdução do flúor, o que também aumenta a planaridade dos oligômeros, como discutido anteriormente. Menores valores de λ_h são importante para aumentar a taxa de transferência de buracos, k_h , entre cadeias de polímeros adjacentes, reveja a equação 4.2. Entretanto, a taxa transferência de buracos também depende do acoplamento eletrônico, $|t_h|$, entre os orbitais HOMO. Na figura 4.6 apresentamos o orbital molecular HOMO dos dímeros otimizados na configuração típica de empacotamento molecular π - π (*face-on*). Na tabela 4.7 vemos que os materiais com flúor apresentam maiores valores de $|t_h|$ comparados aos seus correspondentes sem flúor. Portanto, esse resultado, combinado com os menores valores de λ_h , fazem com que a taxa de transferência de buracos, k_h , seja maior para os materiais com flúor. Isso também leva à maiores valores de mobilidade de buracos $\mu_{h,cal}$. Apesar de $\mu_{h,cal}$ apresentar magnitude consideravelmente maior com relação ao resultado experimental, $\mu_{h,exp}$, vemos que a tendência obtida para os dois é a mesma, ou seja, maior mobilidade de buracos para os materiais com flúor. Como mencionado anteriormente, $\mu_{h,cal}$ nos fornece valores ideais pois estamos negligenciando, por simplicidade, os efeitos relacionados com desordem energética, de posição ou a presença de armadilhas que levam a uma redução da mobilidade.

Tabela 4.7 - Resultados do acoplamento eletrônico entre orbitais HOMO $|t_h|$, energia de reorganização para transferência de buracos λ_h , taxa de transferência de buracos, k_h , mobilidade de buracos calculada, $\mu_{h,cal}$, e mobilidade de buracos medida, $\mu_{h,exp}$, através do experimento “*space charge-limited current*” (SCLC).

Polímeros	Energia de ligação (eV)	$ t_h $ (meV)	λ_h (eV)	k_h (1/s)	$\mu_{h,cal}$ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$\mu_{h,exp}$ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Ref. para $\mu_{h,exp}$
DTBT-DT	1,63	118,3	0,28	$2,9 \times 10^{12}$	$1,4 \times 10^{-1}$	$5,24 \times 10^{-4}$	[111]
DTffBT-DT	1,80	133,1	0,27	$4,2 \times 10^{12}$	$2,0 \times 10^{-1}$	$11,60 \times 10^{-4}$	
DTBT-NDT	2,27	75,3	0,27	$1,3 \times 10^{12}$	$6,8 \times 10^{-2}$	$0,96 \times 10^{-5}$	[119]
DTffBT-NDT	2,31	98,2	0,24	$3,2 \times 10^{12}$	$1,6 \times 10^{-1}$	$4,49 \times 10^{-5}$	
PBDT-T	1,17	89,6	0,38	$5,3 \times 10^{11}$	$2,7 \times 10^{-2}$	$1,50 \times 10^{-4}$	[70]
PBDT-ffT	1,33	111,3	0,36	$1,1 \times 10^{12}$	$5,2 \times 10^{-2}$	$3,10 \times 10^{-4}$	

Com relação aos maiores valores de $|t_n|$ dos materiais com flúor, esse efeito é gerado pelo melhor empacotamento molecular. Nota-se na tabela 4.7 que a energia de ligação dos dímeros é maior para os materiais com flúor, e isso está relacionado com a maior estabilidade da estrutura formada. Provavelmente os materiais com flúor também estão formando ligação não-covalentes intermoleculares (com os oligômeros vizinhos), sendo a causa da maior estabilidade dos dímeros formados. Os resultados teóricos demonstram o que tem sido verificado experimentalmente com relação ao melhor empilhamento das cadeias poliméricas dos materiais com flúor[131]. Esse efeito gera no filme polimérico regiões maiores com alta organização molecular. Através de medidas obtidas por “*grazing-incidence wide-angle X-ray scattering*” (GIWAXS) foi verificado um melhor empilhamento π - π de cadeias de **DTffBT-DT** [111] e **DTffBT-NDT** [119] comparadas com **DTBT-DT** e **DTBT-NDT**, respectivamente. Esse efeito também nos ajuda a compreender o aumento na mobilidade de buracos e da densidade de corrente de OSCs que empregam os polímeros com flúor na camada ativa.

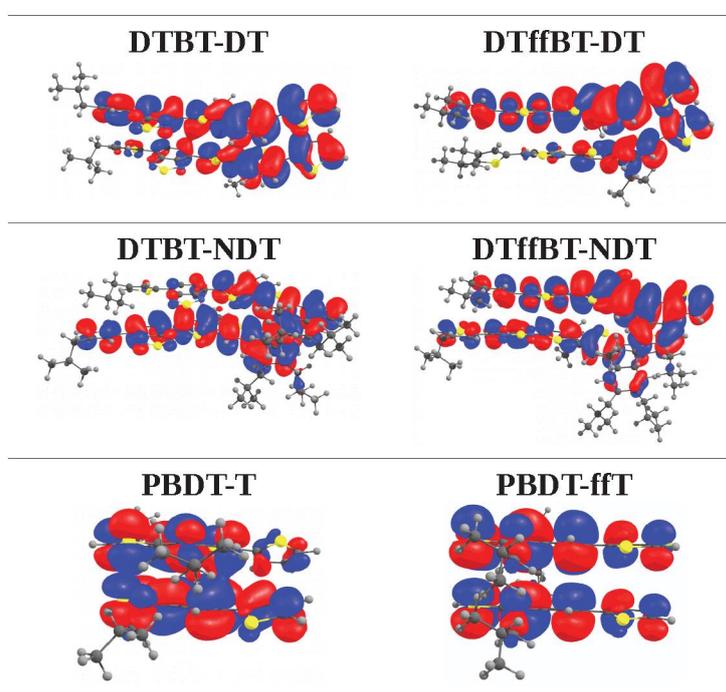


Figura 4.6 - Orbital HOMO para dímeros dos materiais com e sem flúor.

Alguns comentários devem ser feitos com relação aos resultados de mobilidade de buracos expostos na tabela 4.7. A abordagem empregada por nós é útil porque pode mensurar facilmente as variações relacionadas as propriedades de transporte devido a modificações químicas das moléculas. Entretanto, uma abordagem mais abrangente para contabilizar desordem energética ou de posição pode ser realizada através da combinação de dinâmica molecular (DM) com

cálculos DFT [134,135]. A dinâmica molecular seria utilizada para otimização de geometria e posteriormente alguns dímeros representativos seriam selecionados para o cálculo do acoplamento eletrônico (t_h) via DFT. Esse procedimento é mais vantajoso devido ao alto custo computacional relacionado a otimização de geometria de dímeros via DFT. Através da DM é possível levar em consideração estruturas moleculares com elevado número de meros e elevada quantidade de oligômeros [107]. Isso é possível pois alguns métodos de DM, diferente do método DFT, podem tratar classicamente as trajetórias das partículas pela resolução numérica das equações de movimento de Newton, enquanto que as forças entre partículas e suas energias potenciais podem ser calculadas utilizando potenciais interatômicos ou campos de força. A partir da geometria resultante do cálculo de dinâmica molecular pode-se selecionar alguns dímeros representativos e calcular o acoplamento eletrônico via DFT. Com os valores de t_h para diferentes dímeros podemos obter $\mu_{h,cal}$ através de uma média. Essa seria uma forma de contabilizar efeitos relacionados com desordem energética ou de posição, que tenderiam a diminuir os valores de t_h comparados ao expostos na tabela 4.6.

4.5 Efeitos da introdução do flúor no ITIC

Nesta seção iremos estudar os efeitos relacionados a introdução do flúor na molécula **ITIC** que vem sendo bastante utilizada como material aceitador de elétrons na camada ativa de OSCs. Analisando a densidade de cargas das moléculas, figura 4.7, vemos uma grande mudança com a introdução do flúor. Nota-se que, para o **ITIC**, os únicos átomos com alta densidade de carga negativa (regiões em vermelho) são os dois oxigênios e os quatro nitrogênios. Com a introdução dos quatro átomos de flúor nas extremidades da molécula, alguns átomos de carbono próximos aos oxigênios e nitrogênios passam a apresentar uma alta densidade de carga negativa. As mudanças na densidade de carga com a introdução dos átomos de flúor levam a um aumento da polarização molecular e influenciam no aumento dos valores de *IP* e *EA* (tabela 4.3).

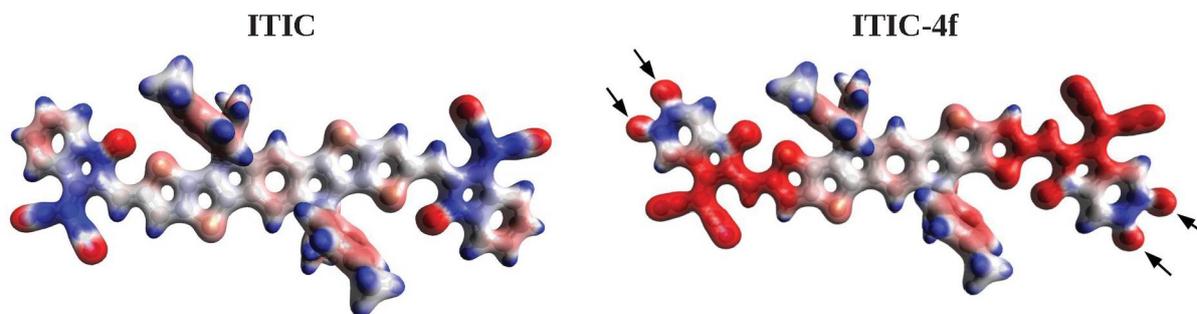


Figura 4.7 - Distribuição na densidade de cargas das moléculas com e sem flúor. Em vermelho (azul) regiões com alta densidade de carga negativa (positiva). Os átomos de flúor estão indicados com setas.

Vemos na figura 4.8 que a introdução do flúor em **ITIC** faz com que E_{fund} diminua mais em relação a E_{opt} . Isso também foi observado anteriormente para os copolímeros. Esse efeito faz com que **ITIC-4f** possua um menor valor de E_b comparado ao **ITIC**. Esse resultado ajuda a compreender o que foi obtido na Ref.[48], onde foi visto, analisando sistemas polímero/molécula, que a probabilidade de dissociação do éxciton considerando a molécula **ITIC-4f** é de 93% e considerando a molécula **ITIC** é de 90%. Ambas as probabilidades são altas, entretanto, a pequena diferença pode estar relacionada com a, também pequena, diferença nos valores de E_b .

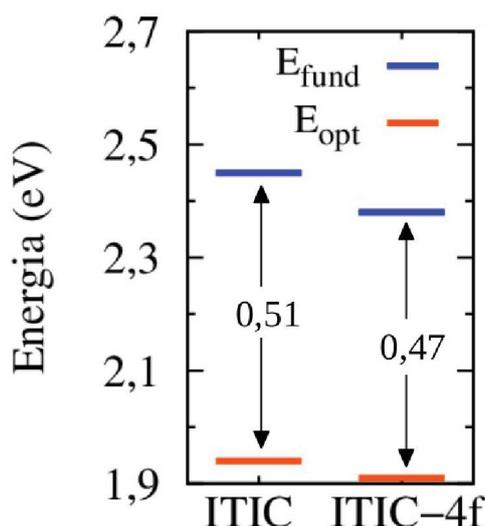


Figura 4.8 - *Gap* fundamental (E_{fund}) e *gap* ótico (E_{opt}) para as moléculas aceitadoras com e sem flúor. Em destaque entre as setas estão os valores da energia de ligação do éxciton $E_b = E_{fund} - E_{opt}$.

Verificando a mudança no momento de dipolo, $\Delta\mu_{ge}$, para as moléculas com e sem flúor, tabela 4.8, vemos que o resultado obtido para **ITIC-4f** é um pouco superior ao obtido para

ITIC. Esse resultado está de acordo com os valores de E_b . Analisando a média dos ângulos diédricos entre unidades químicas adjacentes, θ° , vemos que o valor obtido para **ITIC-4f** e **ITIC** são muito baixos e praticamente iguais (tabela 4.8). Esse resultado se deve aos grupos químicos que compõem a estrutura A-D-A de **ITIC-4f** e **ITIC** que levam ao surgimento de duas ligações intramoleculares não covalentes O...S [136], elevando a planaridade da estrutura molecular (reveja a estrutura química de **ITIC-4f** e **ITIC** na figura 4.1). A introdução dos átomos de flúor, nas laterais de **ITIC**, não propiciam a formação de novas ligações não-covalentes intramoleculares e, portanto, não alteram a planaridade molecular.

Tabela 4.8 - Valores da energia de ligação do éxciton (E_b), mudança do momento de dipolo ($\Delta\mu_{ge}$) e média dos ângulos diédricos entre unidades químicas adjacentes (θ°).

Moléculas	E_b (eV)	$\Delta\mu_{ge}$ (Debyes)	θ°
ITIC	0,51	0,13	1,00
ITIC-4f	0,47	0,15	0,94

Observando a distribuição dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO, o caráter de transferência interna de carga de **ITIC-4f** e **ITIC** é evidenciado. Nota-se na figura 4.9 que o orbital HOMO está mais localizado na parte central das moléculas, enquanto que o orbital LUMO está mais localizado nos grupos químicos das extremidades das moléculas. Essa característica é proveniente da estrutura molecular A-D-A que promove um enrijecimento estrutural e também influencia no aumento da planaridade das moléculas [46,137,138].

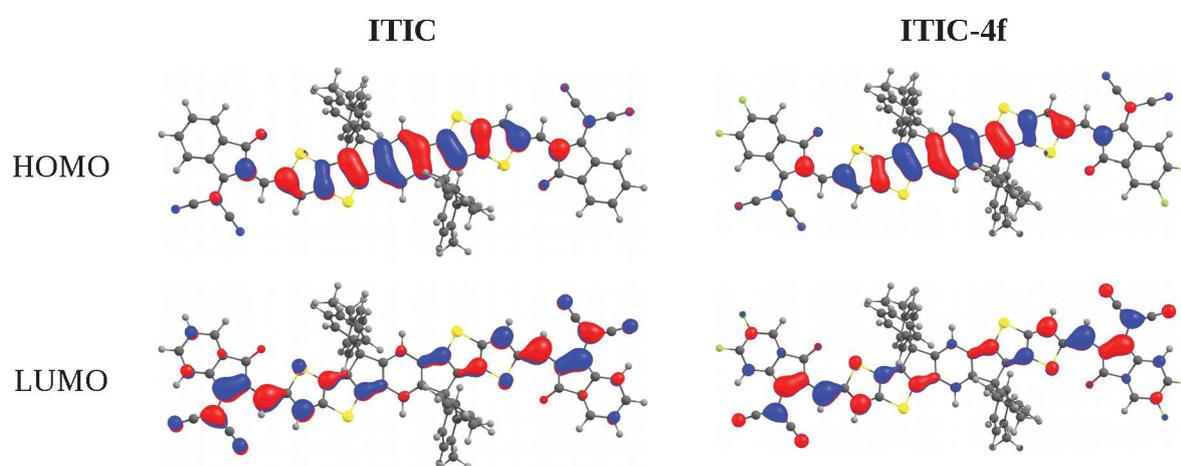


Figura 4.9 - Orbitais moleculares HOMO e LUMO das moléculas aceitadores com e sem flúor.

4.6 Transporte de elétrons

Com a simulação de dímeros moleculares de **ITIC** e **ITIC-4f** (figura 4.10), obtivemos resultados semelhantes aos obtidos para os oligômeros. Através do cálculo da energia de ligação dos dímeros, veja tabela 4.9, observa-se que essa grandeza é maior para **ITIC-4f** em relação ao **ITIC**. Isso demonstra que a introdução do flúor aumenta a estabilidade dos dímeros e, conseqüentemente, aumenta a propensão para o empacotamento molecular π - π . Isso pode estar relacionado ao surgimento de ligações não-covalentes intermoleculares com a introdução dos átomos de flúor. Os resultados estão de acordo com o que foi obtido experimentalmente através de difração de raio X [48]. Foi visto que filmes finos de **ITIC-4f** são mais ordenados, apresentando domínios cristalinos maiores em comparação com **ITIC**. Também foi visto que a maior cristalinidade do **ITIC-4f** estaria levando a melhor estabilidade térmica e luminosa de células solares [117].

Com relação a energia de reorganização intramolecular, λ_e , os resultados, apresentados na tabela 4.9, mostram que não há alteração com a introdução dos átomos de flúor em **ITIC**. Esse resultado pode ser justificado tendo em vista a posição lateral em que os átomos de flúor são inseridos. Dessa forma, o número de ligações não-covalentes intramoleculares é o mesmo para **ITIC** e **ITIC-4f**, diferente do que foi visto anteriormente para os oligômeros. Comparando os valores de λ_e da tabela 4.9 com resultados obtidos com o mesmo nível de teoria para outras moléculas aceitadoras de elétrons também do grupo dos indacenoditiofenos, **IDIC** e **IDTBR** [139], os resultados da tabela 4.9 são 0.05 e 0.01 eV menores, respectivamente. Esse resultado pode estar relacionado ao maior volume dos quatro grupos laterais de **ITIC** e **ITIC-4f** comparado com **IDIC** e **IDTBR**. Foi visto recentemente, em um estudo teórico considerando uma série de grupos químicos laterais para o polímero **P3HT**, que os grupos químicos com maior volume tendem a diminuir a energia de reorganização intramolecular [121]

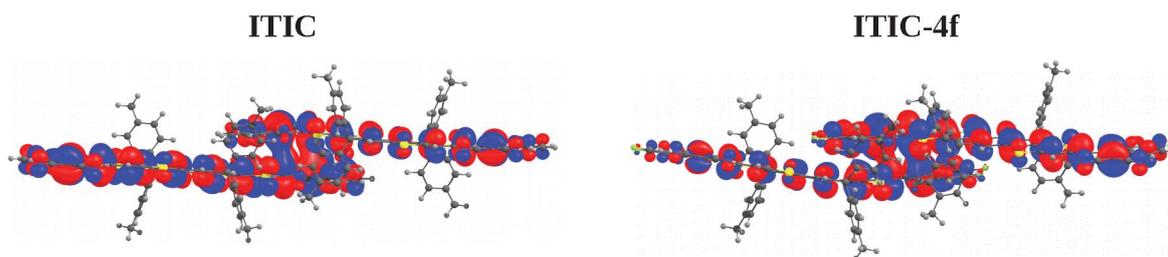


Figura 4.10 - Orbital LUMO dos dímeros moleculares com e sem flúor.

Tabela 4.9 - Resultados do acoplamento eletrônico entre orbitais LUMO $|t_e|$, energia de reorganização para transferência de elétrons λ_e , taxa de transferência de elétrons, k_e , mobilidade de elétrons calculada, $\mu_{h,cal}$, e mobilidade de elétrons medida, $\mu_{h,exp}$, através do experimento “*space charge-limited current*” (SCLC).

Moléculas	Energia de ligação (eV)	$ t_e $ (meV)	λ_e (eV)	k_e (1/s)	$\mu_{e,cal}$ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$\mu_{e,exp}$ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	Ref. para $\mu_{e,exp}$
ITIC	1,75	88,4	0,16 (0,15 ^a)	$6,92 \times 10^{12}$	$3,3 \times 10^{-1}$	$3,58 \times 10^{-4}$	[48]
ITIC-4f	1,99	91,4	0,16	$7,40 \times 10^{12}$	$3,5 \times 10^{-1}$	$5,05 \times 10^{-4}$	

^a Resultado teórico da Ref.[140] obtido com o mesmo nível de teoria.

Nota-se na tabela 4.9 que o acoplamento eletrônico para ambas as moléculas comparado com a energia de reorganização intramolecular viola a aproximação que justifica o cálculo da taxa de transferência de carga $\lambda_e \gg |t_e|$, ou seja, não se enquadra no regime de transporte de cargas por *hopping* [141]. Quando $|t_e| > \lambda_e/2$, a condição para a presença de estados localizados de energia não é atendida, sendo que a barreira de energia entre os estados adiabáticos inicial e final para a transferência de carga vai a zero, sendo o caso de um único estado deslocalizado em que a carga se encontra [122]. Esse tipo de violação do modelo de *hopping* também foi obtida em um estudo teórico com a molécula aceitadora derivada de fulereno **PCBM** [142]. Alguns trabalhos da literatura estimam a taxa de transferência de carga utilizando a aproximação de Marcus/Hush mesmo violando a condição do regime de *hopping* [139] (por completeza nós reportamos os resultados obtidos de k_e e $\mu_{e,cal}$ na tabela 4.9). Preferimos focar nossas análises apenas nos valores obtidos de λ_e e $|t_e|$ que servem como indicativo para as propriedades de transporte de carga dos materiais. Portanto, pode-se conjecturar que devido ao **ITIC-4f** possuir maior estabilidade morfológica e maior acoplamento eletrônico intermolecular, a mobilidade de elétrons deve ser favorecida. Essa tendência foi observada experimentalmente através de medidas SCLC de mobilidade de elétrons, veja $\mu_{e,exp}$ na tabela 4.9. É importante mencionar que a mobilidade de elétrons em filmes finos contendo esse tipo de moléculas aceitadoras é bastante influenciada pelas condições experimentais utilizadas na preparação do filme que definem a morfologia formada [143,144]. Portanto, o resultado obtido por nós de acoplamento eletrônico, $|t_e|$, é um valor ideal (ou máximo), simulando a situação de alta organização molecular que é desejada na preparação dos filmes moleculares.

4.7 Conclusões

Neste capítulo estudamos os efeitos da introdução do flúor em copolímeros doadores de elétrons e na molécula **ITIC** aceitadora de elétrons. Verificamos para todos os pares de materiais estudados que a introdução do flúor na estrutura química possibilita uma diminuição da energia de ligação do éxciton. Nós também obtivemos os valores de $\Delta\mu_{ge}$ para os materiais e verificamos um aumento na magnitude com a introdução do flúor. Da mesma forma exposta no capítulo anterior confirmamos a relação envolvendo maiores valores de $\Delta\mu_{ge}$ com menores valores de E_b . A busca de materiais com menores valores de E_b é fundamental para o aumento da eficiência das células solares. Nossos resultados ajudam a justificar as maiores taxas de geração de cargas obtidas experimentalmente para os materiais com flúor. Também vimos que os dímeros de materiais com flúor apresentam maior estabilidade, possivelmente devido as ligações não covalentes do flúor com átomos de H, S ou mesmo F. Esse efeito causa uma melhora no empacotamento molecular π - π , o que influencia nos maiores valores de acoplamento eletrônico dos materiais com flúor. Com relação a energia de reorganização intramolecular, obtivemos uma redução com a introdução do flúor apenas no caso dos oligômeros devido ao surgimento de ligações não-covalentes intramoleculares. No caso das moléculas esse efeito não ocorre devido a posição lateral em que os átomos de flúor são inseridos. Os valores calculados de mobilidade de buracos foram consideravelmente maiores para os oligômeros com flúor, seguindo o mesmo padrão obtido experimentalmente. Para as moléculas aceitadoras, o resultado teórico também indicou maior mobilidade de elétrons com a introdução do flúor, seguindo a mesma tendência obtida experimentalmente. Através de nossa abordagem teórica foi possível mensurar as variações nas propriedades eletrônicas e de transporte de carga relacionadas com a modificação química das estruturas moleculares.

Para trabalhos futuros pretendemos utilizar uma abordagem mais abrangente, realizada através da combinação de dinâmica molecular com cálculos DFT. Dessa forma também poderíamos contabilizar efeitos relacionados com desordem energética ou de posição.

Os resultados apresentados neste capítulo foram submetidos para publicação na revista científica “*Journal of Physical Chemistry C*” com o título “*Effects of Fluorination on Exciton Binding Energy and Charge Transport of π -Conjugated Donor Polymers and the ITIC Molecular Acceptor: a Theoretical Study*” e está em processo de avaliação.

Capítulo 5 - Estudo Comparativo entre Moléculas Aceitadoras Derivadas de Fullerenos e não Derivadas de Fullerenos

Neste capítulo investigaremos algumas das principais diferenças entre moléculas aceitadoras derivadas de fullerenos e moléculas aceitadoras não derivadas de fullereno. A partir dos resultados obtidos faremos algumas sugestões para explicar a alta eficiência de células solares orgânicas que utilizam determinadas moléculas aceitadoras não derivadas de fullereno.

5.1 Introdução

Moléculas aceitadoras de elétrons derivadas de fullereno FAs (do inglês “*Fullerene Acceptors*”) apresentam baixo coeficiente de absorção luminosa na faixa do espectro relacionada a emissão solar [145]. Dessa forma, o seu uso ao longo dos anos na camada ativa de OSCs (do inglês “*organic solar cells*”) esteve principalmente relacionado a coleta e transporte de elétrons gerados pelo material doador, geralmente copolímero, que possui alto coeficiente de absorção luminosa. Portanto, a atuação dos FAs está mais relacionada ao processo de transferência de elétrons fotoinduzidos PET (do inglês “*photoinduced electron transfer*”), que é conhecido como Canal I para a geração de fotocorrente[36]. Com a popularização dos NFAs (do inglês “*Non-Fullerene Acceptors*”), que como os copolímeros também possuem alto coeficiente de absorção luminosa, começa a ficar mais em evidência na literatura o conceito de transferência de buracos fotoinduzidos PHT (do inglês “*photoinduced hole transfer*”) do aceitador para o doador, chamado de Canal II para a geração de fotocorrente [36,38]. Na figura 1.8 do capítulo 1 foi exposto um diagrama de energia simplificado dos processos PET e PHT.

Pouco tem sido discutido na literatura com relação a PHT. Entretanto, já foi proposto que um dos principais fatores relacionados ao aumento da eficiência de conversão de potência de OSCs que utilizam NFAs em vez de FAs, seja o considerável aumento da fotocorrente proveniente do Canal II [53]. Isso encoraja um novo conceito no design da camada ativa de células solares orgânicas, em que o material aceitador pode ser utilizado como uma importante fonte de geração da fotocorrente.

Apesar da crescente eficiência de conversão de potência das células solares que utilizam NFAs, chegando a valores em torno de 14%, ainda não se sabe descrever completamente os processos fotofísicos relacionados à eficiente transferência de cargas na interface doador/NFAs [52]. Por exemplo, um assunto que tem sido o foco de alguns trabalhos é a importância da *driving force* (ΔG), que é a diferença de energia entre os potenciais eletroquímicos dos materiais

da interface D/A, para a eficiente transferência das cargas. No caso da diferença entre a afinidade eletrônica (EA), denomina-se *driving force* para transferência de elétrons ($\Delta G_e = EA_D - EA_A$). No caso da diferença entre o potencial de ionização (IP), denomina-se *driving force* para transferência de buracos ($\Delta G_h = IP_D - IP_A$). A *driving force* é que promove a separação do éxciton gerado após a absorção luminosa. Quanto maior a *driving force* maior a possibilidade de dissociação dos éxcitons que se aproximam da interface D/A. Entretanto, a *driving force* também pode influenciar de forma negativa, pois o desnível energético da interface D/A que promove a separação do éxciton faz com que ocorra uma diminuição na tensão elétrica do dispositivo, o que diminui a eficiência [51,146]. Dessa forma, o caso ideal para OSCs, que levaria a um valor ótimo de eficiência, seria um sistema D/A com baixa *driving force* e ainda assim alta dissociação de éxcitons [147]. Sistemas desse tipo só seriam possíveis caso a energia de ligação do éxciton no material seja muito baixa, a ponto de uma *driving force* mínima promover a dissociação do par elétron-buraco.

Recentemente, alguns trabalhos começaram a relatar OSCs com baixa *driving force* para transferência de buracos (ΔG_h) e alta eficiência. Isso tem ocorrido para OSCs que utilizam doador/NFAs [38,148]. No caso de OSCs que utilizam doador/FAs foi visto que quando a ΔG_h é baixa a fotocorrente proveniente do Canal II é suprimida [149]. A causa desse efeito ainda está em debate [55], mas provavelmente esteja relacionada com a energia do éxciton no material aceitador de elétrons.

Como discutido ao longo desta tese, muitos trabalhos estão focados na relação entre os baixos valores de E_b do material doador de elétrons, geralmente copolímeros, e a alta dissociação de elétrons [82,86]. Entretanto, pouco tem sido discutido com relação ao valor de E_b dos materiais aceitadores de elétrons. Isso nos motivou a aplicar o mesmo procedimento mostrado no capítulo anterior, para **ITIC** e **ITIC-4f**, considerando outros aceitadores não-fulerenos e também os tradicionais aceitadores derivados de fulerenos, **PC₆₁BM** e **PC₇₁BM**. Com isso, pretende-se compreender melhor os processos de dissociação de éxcitons que são gerados no material aceitador.

Os NFAs que iremos simular podem ser classificados em três grupos [150]. O primeiro grupo é dos indacenoditiofenos (IDT) em que simularemos o **ITIC** [151], **ITIC-4f** [48], **IT-M** [152], **IT-DM** [152], **IDIC** [153] e **IDTBR** [53]. Os membros desse grupo apresentam uma estrutura fundida aceitador-doador-aceitador (A-D-A) com quatro grupos laterais próximos ao centro da molécula [55], veja a figura 5.1. Essa estrutura molecular leva a uma alta transferência interna de cargas e alta absorção luminosa devido ao baixo valor de *gap* de energia [54]. Outra

propriedade importante dos NFAs do grupo IDT é a alta rigidez molecular que pode aumentar a cristalinidade do filme e levar a maiores valores de mobilidade eletrônica. O segundo grupo de NFAs considerado foi o de perileno diimida (PDI), para o qual simulamos as moléculas **SF-PDI** [51] e **hPDI3** [154]. O **SF-PDI2** apresenta uma estrutura 3D complexa devido à conexão de duas unidades PDI através de ligações simples carbono-carbono com um grupo aromático central. Essa estrutura 3D mais complexa dificulta a formação de agregados moleculares com alta cristalinidade [55]. No caso da molécula **hPDI3**, três unidades PDI estão fundidas em sequência, propiciando um alto coeficiente de absorção e, também, melhor empacotamento molecular comparado com **SF-PDI2**. O terceiro grupo de NFAs considerado foi o das subftalocianinas, em que simulamos as moléculas **SubPc** e **SubNc** que apresentam uma estrutura parecida com um cone e possuem alto momento de dipolo elétrico [155]. A estrutura química dos NFAs simulados neste trabalho pode ser vista na figura 5.1.

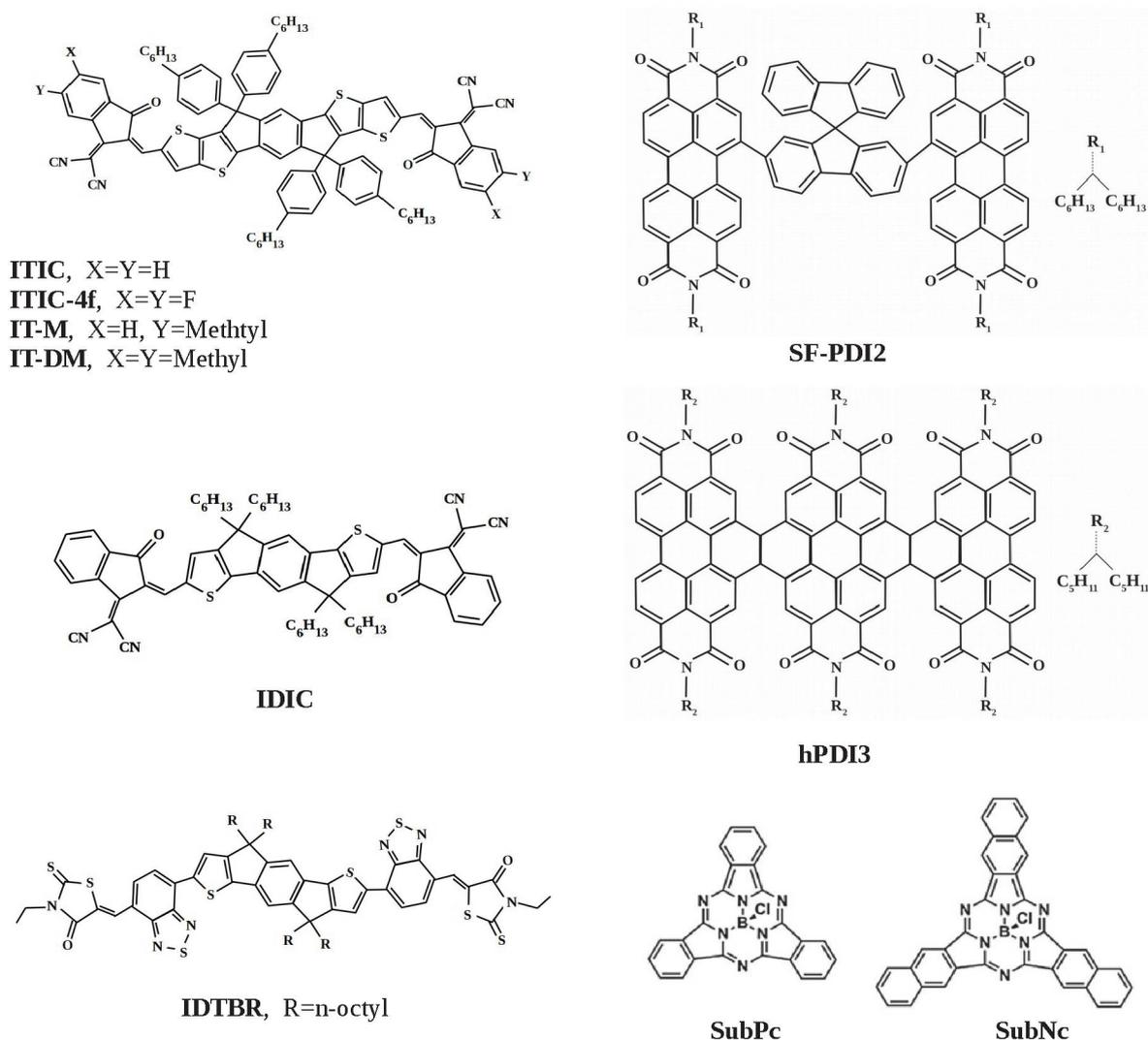


Figura 5.1 - Estrutura química dos NFAs.

Os métodos de cálculo que serão utilizados neste capítulo para simulação das moléculas aceitadoras de elétrons são os mesmos dos que foram utilizados no capítulo anterior, descritos na seção 4.2.

5.2 Resultados

A constante dielétrica obtida para as moléculas aceitadoras através da equação de Clausius-Mossotti (mesmo procedimento descrito no capítulo anterior para **ITIC** e **ITIC-4f**) pode ser vista na tabela 5.1. Nota-se um bom acordo dos valores obtidos teoricamente com resultados experimentais disponíveis na literatura para as moléculas de **ITIC**, **PC₆₁BM** e **PC₇₁BM**.

Tabela 5.1 - Polarizabilidade eletrônica, volume molecular e constante dielétrica.

Moléculas	α (Bohr ³)	Volume (Bohr ³ /mol)	ϵ^a
NFAs			
IDIC	799,79	6145,347	4,60
IT-M	1212,08	9512,939	4,43
IT-DM	1242,05	9081,215	5,02
ITIC	1176,71	9183,411	4,48(4,50 ^b)[118]
ITIC-4f	1189,97	8966,444	4,75
IDTBR	957,70	7028,575	4,98
SF-PDI2	1060,36	8021,067	4,72
hPDI3	1336,48	9936,610	4,87
SubPc	491,783	3266,057	6,12
SubNc	742,365	4901,201	6,21
FAs			
PC ₇₁ BM	794,611	6828,757	3,85(3,90 ^c)[156]
PC ₆₁ BM	659,308	5588,561	3,93(3,90 ^b)[157]

^a Números em parênteses indicam valores experimentais. ^b Obtidos a partir de medidas de capacitância-voltagem.

^c Obtidos a partir de Elipsometria.

Como mencionado no capítulo anterior, utilizamos o funcional M06 em vez de ω B97XD para o cálculo de IP , EA , E_{fund} e E_{opt} . Procedemos dessa maneira principalmente porque os valores obtidos de E_{opt} com M06 apresentam menor divergência comparado ao resultado

experimental. Isso pode ser verificado na figura 5.2.

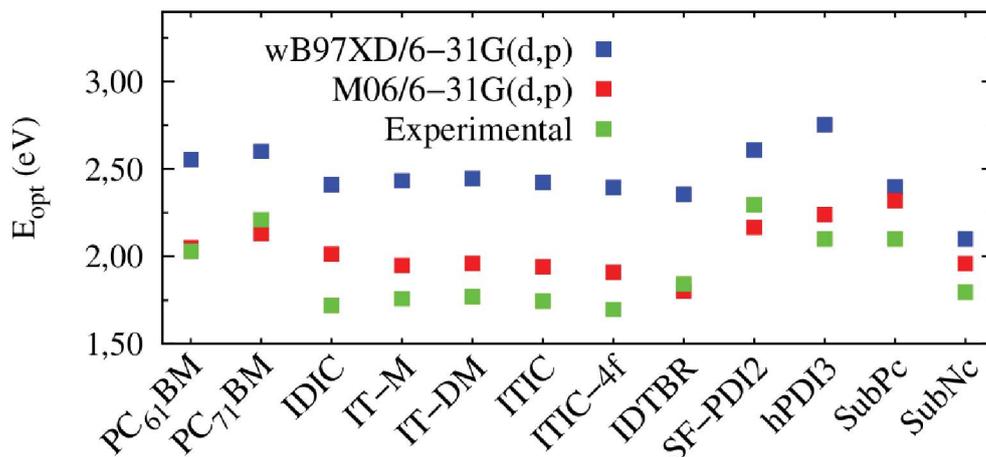


Figura 5.2 - *Gap* ótico das moléculas aceitadoras. Resultado teórico obtido a partir do cálculo TD-DFT combinado com o método PCM. Valores experimentais se referem ao primeiro máximo do coeficiente de absorção do material em filme (resultado obtido das referências apresentadas na tabela 5.2).

Na tabela 5.2 podemos ver que há um bom acordo entre os valores teóricos e experimentais de IP e E_{opt} , com um desvio médio de 0,1 eV e 0,16 eV. Vemos também um acordo razoável entre os valores teóricos e experimentais de EA , com um desvio médio de 0,76 eV. Os desvios entre os valores experimentais e teóricos estão relacionados com dois motivos principais. O primeiro está relacionado com os métodos aproximativos que são utilizados no processo de cálculo. O segundo está relacionado com o próprio método de medida das grandezas. Por exemplo, discute-se que o experimento de voltametria cíclica não é o ideal para obtenção dos potenciais eletroquímicos pois a medida é feita em solução, ou seja, propiciando um resultado modificado com relação ao valor esperado para as moléculas no estado sólido [102,158]. Para medição de IP e EA os resultados mais confiáveis são obtidos a partir das técnicas de espectroscopia de fotoemissão de elétrons, realizadas com os materiais no estado sólido, do tipo ultravioleta (UPS), inversa (IPES) e de Raio X (XPS) (do inglês “*ultraviolet, inverse, and X-ray photoemission spectroscopies*”) [100].

Tabela 5.2 - Resultados teóricos das energias moleculares obtidos com o método PCM e M06/6-31G(d,p) em comparação com resultados experimentais. Resultados em eV..

Moléculas	IP		EA		E_{opt}		Ref. Exp.
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp. ^d	
NFAs							
IDIC	5,85	5,69 ^a	3,28	3,91 ^a	2,01	1,72	[159]
IT-M	5,62	5,58 ^a	3,17	3,98 ^a	1,95	1,76	[152]
IT-DM	5,58	5,56 ^a	3,15	3,93 ^a	1,96	1,77	[152]
ITIC	5,65	5,50 ^b	3,20	3,89 ^b	1,94	1,75	[48]
ITIC-4f	5,69	5,66 ^b	3,31	4,14 ^b	1,91	1,70	[48]
IDTBR	5,38	5,58 ^a	3,08	3,90 ^a	1,80	1,84	[53]
SF-PDI2	5,93	5,99 ^a	3,19	3,62 ^a	2,17	2,30	[51]
hPDI3	6,14	6,23 ^b	3,45	3,86 ^b	2,24	2,10	[154]
SubPc	5,47	5,60 ^b	2,67	3,60 ^b	2,32	2,10	[160]
SubNc	4,99	5,30 ^c	2,66	3,58 ^c	1,96	1,80	[161]
FAs							
PC ₇₁ BM	5,91	5,90 ^b	2,87	3,70 ^b	2,13	2,21	[162,163]
PC ₆₁ BM	6,02	5,96 ^b	2,88	3,90 ^b	2,05	2,03	[164,165]

^a Estimado através de medidas eletroquímicas com voltametria cíclica. ^b Obtido a partir de espectroscopia de fotoelétron ultravioleta (UPS). ^c Medido por espectroscopia de fotoelétrons em ar (PESA). ^d Estimados a partir do primeiro máximo do coeficiente de absorção do material em filme.

A energia de ligação do éxciton para os NFAs e FAs é mostrada na figura 5.3. Nota-se que os valores de E_b para os FAs encontram-se na faixa de 0,9-1,1eV, de acordo com estimativas experimentais da literatura [166,167]. O mais interessante da figura 5.3 são os valores de E_b dos NFAs consideravelmente menores que dos FAs. Esse resultado evidencia a grande diferença entre FAs e NFAs, que pode ser um dos principais fatores relacionados com a maior eficiência de OSCs que utilizam NFAs. Pode-se imaginar que os menores valores de E_b para os NFAs estariam diretamente relacionados com a maior constante dielétrica desses materiais. Considerando a média dos valores da tabela 5.1, a constante dielétrica dos NFAs é 5,02 e dos FAs é 3,9. Entretanto, essa diferença entre os valores de constante dielétrica é pequena perto da diferença entre os valores de E_b . Dessa forma, outros fatores além da constante dielétrica podem estar influenciando os valores de E_b como, por exemplo, diferenças estruturais entre as moléculas [55,137,150].

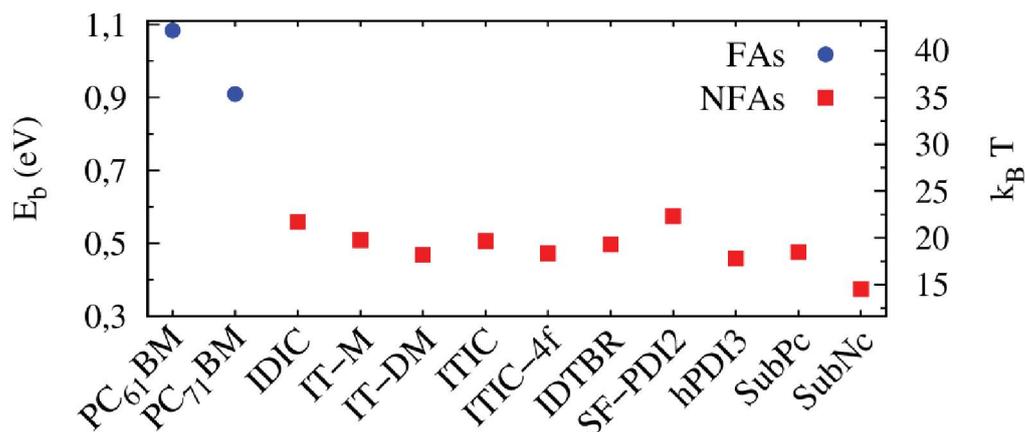


Figura 5.3 - Energia de ligação dos éxcitons para FAs e NFAs. Resultados em eV e em unidades de $k_B T$, para $T = 300$ K.

Relatos de valores experimentais de E_b para os NFAs não foram encontrados na literatura. No caso de valores teóricos, após a obtenção de nossos resultados, encontramos, na literatura, um artigo recém publicado que obtêm resultados similares aos nossos [168]. Isso demonstra que os NFAs estão em grande evidência na literatura e as propriedades que os diferenciam dos FAs estão sendo amplamente debatidas [36,54,55].

Uma das diferenças entre nossos resultados e os resultados da Ref. [168] está no método de cálculo para obtenção da polarizabilidade eletrônica, α , dos aceitadores que é utilizada para obtenção da constante dielétrica através da equação 2.1 de Clausius-Mossotti. Para obtenção de α nós utilizamos a equação 2.2, $\alpha = \alpha' + \frac{\mu^2}{3\epsilon_0 k_B T}$, que além de contabilizar a polarizabilidade isotrópica, α' , também leva em conta a contribuição relacionada ao momento de dipolo, μ , das moléculas [76]. Na Ref. [168] a contribuição relacionada a μ para o cálculo de α foi desprezada, ou seja, utilizou-se a aproximação $\alpha = \alpha'$. Nos casos em que as moléculas possuem baixo momento de dipolo elétrico ($\mu \sim 0$), a aproximação $\alpha = \alpha'$ é válida. Entretanto, para moléculas com considerável momento de dipolo elétrico, como **PC₆₁BM**, **PC₇₁BM**, **SubNc** e **SubPc** com 3,69, 4,24, 4,83 e 5,15 Debyes, deve-se utilizar a equação 2.2 para o cálculo de α . Por exemplo, resultados experimentais mostraram que para o **PC₆₁BM** tem-se $\epsilon = 3,90$ (veja tabela 5.1), e o valor obtido por nós levando em consideração $\mu = 3,69$ Debyes e $\alpha = 659,308$ Bohr³ foi de $\epsilon = 3,93$. Um resultado muito próximo do valor experimental. Desprezando o momento de dipolo da molécula, considerando apenas $\alpha = \alpha' = 593,460$ Bohr³, obtêm-se $\epsilon = 3,40$. Um resultado que

apresenta maior divergência do valor experimental. Outra diferença entre nosso trabalho e a Ref. [168] foi que utilizamos o funcional ω B97XD para otimização de geometria e M06 para o cálculo das energias, enquanto que no artigo citado foi utilizado em todos os cálculos o funcional ω B97XD. As diferenças, com relação ao método de cálculo de E_b , fizeram com que os valores obtidos por nós sejam em torno de 0.1 eV maiores em alguns casos, por exemplo, para as moléculas do grupo dos indacenoditiofenos. Além das diferenças já citadas, ressaltamos que apenas em nosso trabalho foram simulados os valores de E_b para as moléculas **hPDI3**, **SubNc** e **SubPc**.

Voltando aos resultados da figura 5.3, diferenças estruturais entre as moléculas podem nos ajudar a compreender melhor os valores reportados de E_b . Na figura 5.4 vemos que os orbitais moleculares HOMO e LUMO dos FAs estão concentrados em uma pequena região da molécula. Isso pode estar relacionado com a baixa transferência interna de carga ICT, (do inglês, “*internal charge transfer*”), nesses materiais, que limita a distância entre o par elétron-buraco. Isso pode estar levando aos maiores valores de energia de ligação do éxciton.

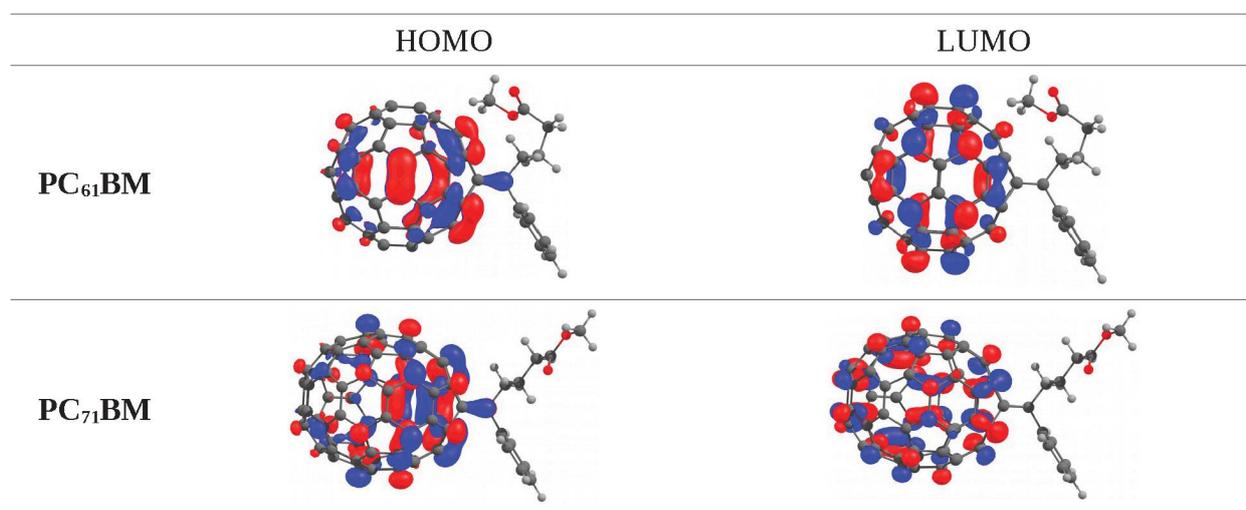


Figura 5.4 - Orbitais moleculares HOMO e LUMO dos FAs.

Analisando os orbitais moleculares de fronteira dos NFAs do grupo dos indacenoditiofenos, figura 5.5, vemos que há uma separação espacial mais evidente entre os orbitais HOMO e LUMO. Neste caso, o orbital HOMO está mais localizado na parte central das moléculas, na unidade doadora de elétrons. O orbital LUMO encontra-se mais localizado nas extremidades das moléculas, nas unidades aceitadoras de elétrons (repare no orbital LUMO do **IDTBR**). Esse efeito está relacionado com a alta transferência interna de carga desses materiais que possuem estrutura A-D-A. Isso gera maior separação do par elétron-buraco e ajuda a diminuir a energia de ligação do éxciton.

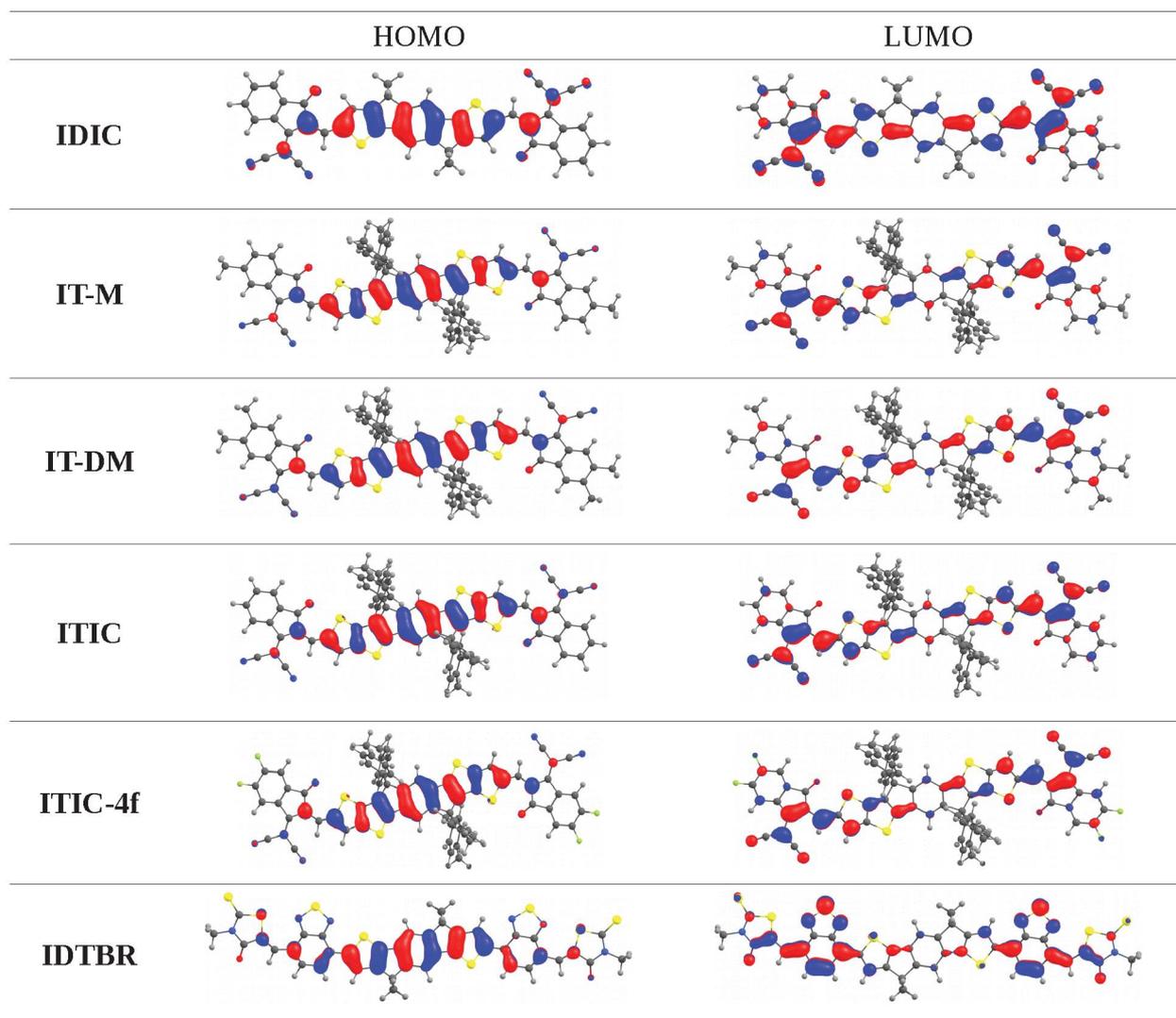


Figura 5.5 - Orbitais moleculares HOMO e LUMO dos NFAs do grupo dos indacenoditiofenos.

Há uma outra forma de verificar a ocorrência da transferência interna de carga nos indacenoditiofenos além da análise dos orbitais moleculares de fronteira. Pelo fato desses materiais possuírem alta simetria, devido a estrutura A-D-A, o momento de dipolo elétrico das moléculas é próximo de zero. Esse resultado, de forma intuitiva, poderia levar a ideia de baixa transferência interna de cargas. Entretanto, podemos verificar a ocorrência da transferência interna de carga levando em conta na simulação apenas metade da estrutura molecular e avaliar o momento de dipolo elétrico do estado fundamental. Essa técnica foi utilizada na Ref. [137]. Os resultados apresentados na figura 5.6 mostram valores muito altos de μ_g considerando metade da estrutura molecular, o que evidência o alto caráter de transferência interna de carga entre as unidades doadora e aceitadora de elétrons. Nota-se que a molécula com flúor **ITIC-4f** apresenta maior valor de μ_g que sua equivalente sem flúor **ITIC**. Isso mostra, explicitamente, que a introdução do flúor aumenta a transferência interna de carga, o que leva a uma diminuição de E_b .

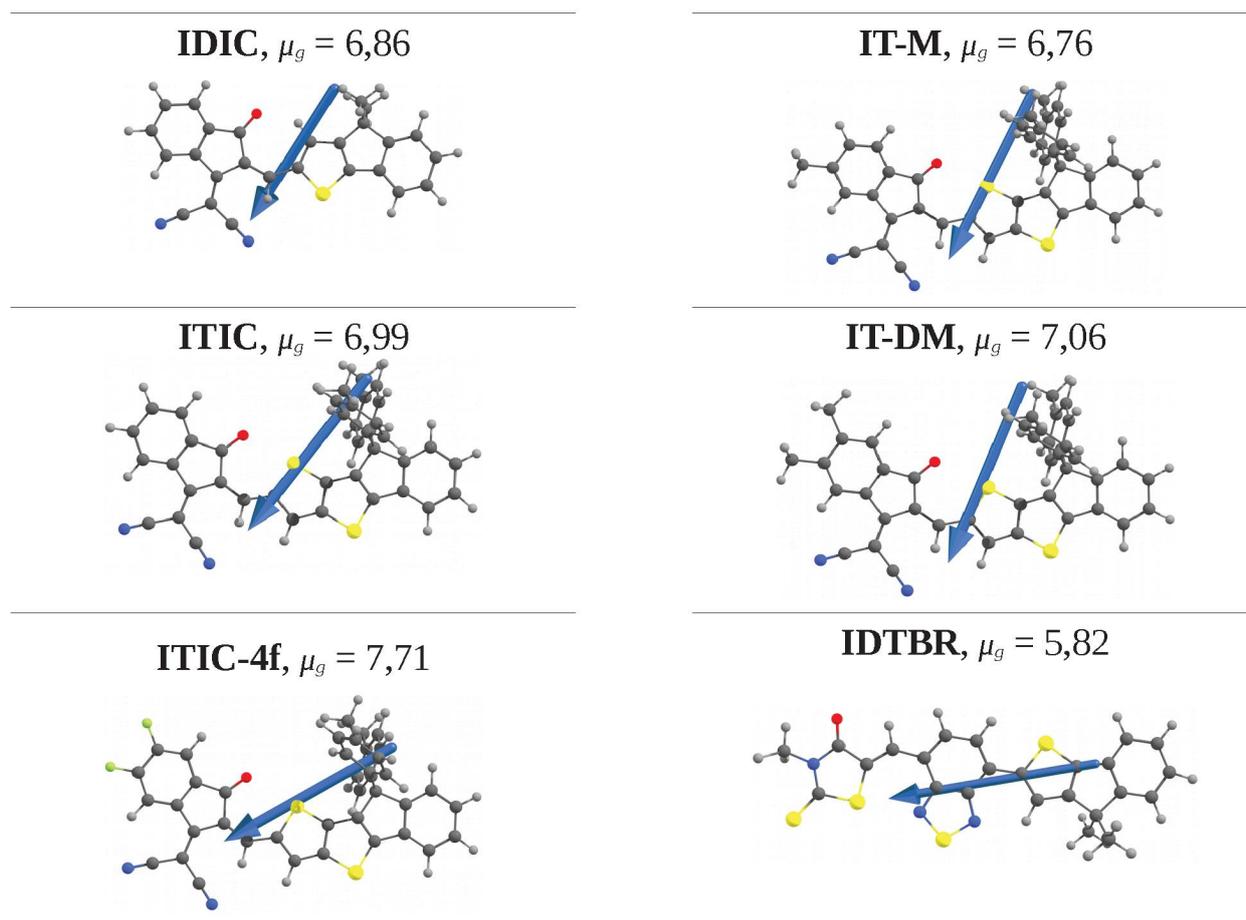


Figura 5.6 - Simulação de meia estrutura molecular para verificação da transferência interna de carga. A flecha azul representa o vetor momento de dipolo, μ_g , em Debyes.

Na figura 5.7 foram expostos os orbitais HOMO e LUMO para os NFAs do grupo perileno diimida e das subftalocianinas. Diferente do que foi visto na figura 5.5, para os indacenoditiofenos, na figura 5.7 não se verifica grande separação espacial entre os orbitais HOMO e LUMO. Entretanto, no caso da molécula **SF-PDI2** (e principalmente para a molécula **hPDI3**), os orbitais de fronteira apresentam uma considerável deslocalização, o que pode ajudar a diminuir os valores de E_b . No caso das subftalocianinas, os baixos valores de E_b podem estar relacionados com a alta constante dielétrica, maior entre as moléculas da tabela 5.1, e também com a estrutura em forma de cone altamente simétrica que propicia um alto valor de momento de dipolo no estado fundamental, veja figura 5.8.

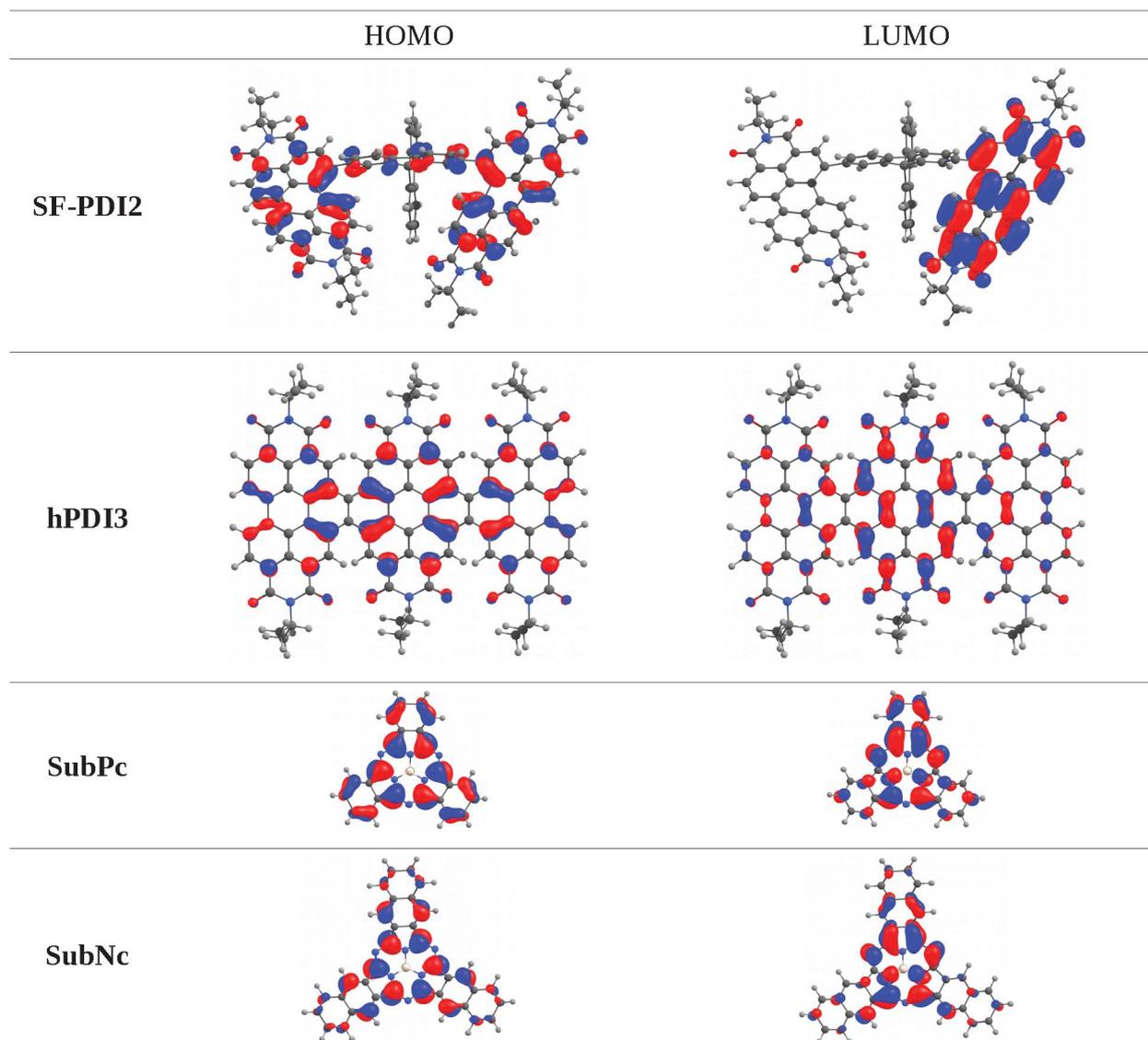


Figura 5.7 - Orbitais moleculares HOMO e LUMO dos NFAs do grupo perileno diimida e das subftalocianinas.



Figura 5.8 – Momento de dipolo, em Debyes, das subftalocianinas. A flecha azul representa o vetor momento de dipolo.

5.3 Discussões

No início do capítulo citamos alguns trabalhos que verificaram a ocorrência de alta transferência de buracos em sistemas doador/NFAs com baixa ΔG_h [38,148], e também citamos um trabalho que não verificou esse efeito para sistemas doador/FAs [149]. A explicação para isso pode estar relacionada com os diferentes valores de E_b entre esses dois tipos de aceitadores. Dessa forma, quanto menor E_b menor o valor necessário de ΔG_h para que ocorra a dissociação do éxciton [168]. Entretanto, alguns valores de E_b dos NFAs obtidos por nós são superiores aos valores de ΔG_h de alguns trabalhos da literatura que obtiveram alta transferência de buracos. Em particular, podemos mencionar que, para o **ITIC-4f**, obtivemos $E_b = 0,47$ eV, enquanto que recentemente foi medida uma eficiente transferência de buracos em um sistema polímero/**ITIC-4f** com $\Delta G_h = 0,19$ eV [117], um valor de ΔG_h considerado baixo para OSCs. Nesse trabalho a célula solar apresentou uma eficiência de 13,5%. Esse e outros resultados da literatura sugerem que fatores externos possam estar influenciando E_b de modo a diminuir essa energia para valores da ordem de ΔG_h .

O cálculo para obtenção de E_b executado por nós leva em consideração apenas uma molécula, ou seja, estamos obtendo a energia de ligação do éxciton Frenkel [169]. Relata-se na literatura que o éxciton Frenkel, formado inicialmente em uma unidade molecular, pode tornar-se, por efeito de acoplamento eletrônico entre moléculas vizinhas, em um éxciton intermolecular [170]. Os éxcitons intermoleculares possuem energia de ligação menor que os éxcitons Frenkel devido a maior separação do par elétron-buraco.

Para lidar com questões relacionadas aos éxcitons intermoleculares, iremos primeiramente recorrer a equação que descreve a energia de ligação do éxciton considerando um modelo hidrogenóide [15]:

$$E_b = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 r} \quad , \quad (5.1)$$

onde e é a carga elementar, r a distância entre as cargas, ϵ é constante dielétrica do meio e ϵ_0 a constante dielétrica do vácuo. Através da equação 5.1 e dos valores já obtidos de E_b e ϵ , podemos encontrar a distância inicial do par elétron-buraco (do éxciton Frenkel), r_i , para cada uma das moléculas da figura 5.3. O comportamento de E_b com o aumento da distância do par

elétron-buraco, a partir de sua distância inicial, pode ser observado na figura 5.9. Esse seria o comportamento ideal para a separação do éxciton para o material no estado sólido. Através da equação 5.1 também podemos obter o raio de captura de Coulomb, r_c , também conhecido como raio de Onsager, ou seja, o valor de r em que E_b iguala-se a energia térmica média $k_B T$ [42]. Quando $E_b = k_B T$ considera-se que o par elétron-buraco está dissociado.

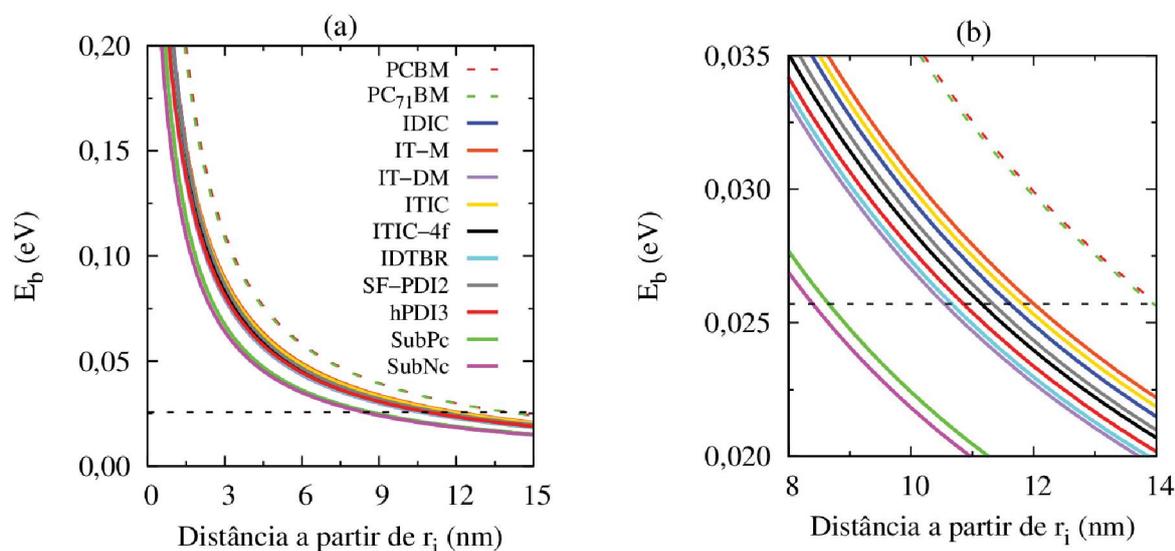


Figura 5.9 - (a) Energia de ligação do éxciton em função da distância a partir de r_i . (b) Ampliação da região em que E_b iguala-se a $k_B T$. A linha preta pontilhada representa $k_B T$.

Na tabela 5.3 vemos que, para os NFAs, os valores de r_i são maiores e r_c menores devido aos menores valores de E_b e maiores valores de ϵ . Contabilizando $r_c - r_i$ vemos que a diferença entre os NFAs e FAs é ainda maior, indicando que o éxciton pode ser dissociado mais facilmente nos NFAs. A figura 5.9 é bastante ilustrativa. Entretanto, é uma abordagem simples que só leva em consideração a constante dielétrica do meio e um aumento gradual da distância do par elétron-buraco. Considerando um raciocínio mais crítico, a deslocalização do éxciton também depende da organização molecular (dependência anisotrópica) e do acoplamento eletrônico intermolecular. Para ampliar nossa discussão, vamos lidar com dímeros moleculares e obter acoplamento eletrônico intermolecular. O acoplamento eletrônico intermolecular propicia a formação de bandas de energia [169], levando a deslocalização eletrônica e diminuição da energia de ligação do éxciton [171].

Tabela 5.3 - Valores obtidos para a distância inicial do par elétron buraco r_i , raio de captura de Coulomb, r_c , e diferença $r_c - r_i$. Todos resultados em nm.

Moléculas	r_i	r_c	$r_c - r_i$
NFAs			
IDIC	0,56	12,18	11,62
IT-M	0,64	12,64	12,00
IT-DM	0,61	11,16	10,55
ITIC	0,63	12,45	11,82
ITIC-4f	0,64	11,79	11,15
IDTBR	0,58	11,25	10,67
SF-PDI2	0,53	11,87	11,34
hPDI3	0,64	11,50	10,86
SubPc	0,49	9,15	8,66
SubNc	0,62	9,02	8,40
FAs			
PC ₇₁ BM	0,41	14,36	13,95
PC ₆₁ BM	0,34	14,36	14,02

Para obtermos a largura da banda de energia dos NFAs e FAs recorreremos ao modelo de Hückel (ou modelo *Tight Binding*). O modelo prevê que, quanto maior o acoplamento eletrônico entre unidades moleculares, maior a largura da banda de energia formada. Considerando um empilhamento molecular linear de um número muito grande de moléculas, a largura da banda *BW* (do inglês, “*bandwidth*”) tende a $4t$, onde t é o acoplamento eletrônico de duas moléculas adjacentes. Neste caso está sendo considerado o mesmo valor de t para todas as moléculas adjacentes. Uma descrição mais profunda do modelo pode ser vista na Ref. [172]. Portanto, o acoplamento eletrônico entre os orbitais HOMO (t_h) e o acoplamento eletrônico entre os orbitais LUMO (t_e) define a largura da banda de energia. Veja o diagrama esquemático desse efeito na figura 5.10. Recentemente foi visto que uma banda de energia mais larga levará a maior deslocalização eletrônica [171], o que diminui a energia de ligação do éxciton.

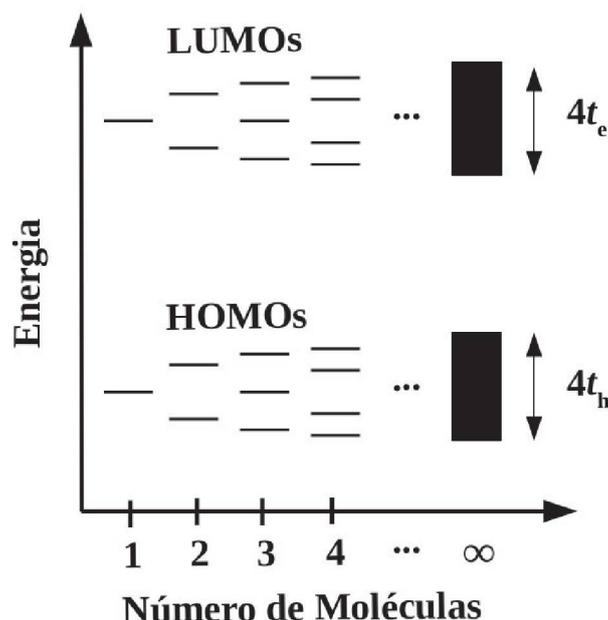


Figura 5.10 - Diagrama esquemático da formação da banda de energia devido ao acoplamento eletrônico intermolecular linear conforme cresce o número de moléculas acopladas.

Para obtermos as modificações das energias devido a interação intermolecular temos que calcular o determinante da matriz tridiagonal de Hückel $N \times N$ [173]:

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & t & 0 & 0 & \dots \\ t & \alpha - E & t & 0 & \dots \\ 0 & t & \alpha - E & t & \dots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \end{vmatrix} = 0, \quad (5.2)$$

onde N é o número de moléculas linearmente empilhadas e α é o nível de energia da molécula isolada. Nota-se que para $\alpha = E_{HOMO}$ teremos $t = t_h$ e para $\alpha = E_{LUMO}$ teremos $t = t_e$. Para obtenção dos valores de E_{HOMO} e E_{LUMO} da molécula isolada utilizaremos a relação de Koopmans onde $E_{HOMO} = -IP$ e $E_{LUMO} = -EA$, sendo que os valores de IP e EA para as moléculas isoladas já foram obtidos e estão expostos na tabela 5.2. As raízes da matriz tridiagonal 5.2 podem ser obtidas através do determinante tridiagonal, escrito da forma:

$$E_k = \alpha + 2t \cos\left(\frac{k\pi}{N+1}\right) \quad k = 1, 2, \dots, N \quad (5.3)$$

onde k indica o nível de energia. Para $N \rightarrow \infty$ a separação dos níveis de energia tende a zero e a

largura da banda permanece finita e tende a $4t$:

$$\lim_{N \rightarrow \infty} (E_1 - E_N) = 4t. \quad (5.4)$$

Para o cálculo de t_e e t_h de dímeros moleculares utilizaremos o mesmo procedimento descrito no capítulo anterior. Pelo fato da otimização de geometria de duas moléculas adjacentes, através de cálculos DFT, demandar um alto custo computacional, consideraremos apenas um exemplar de cada grupo de molécula aceitadora estudada neste capítulo. Neste caso simularemos dímeros das moléculas **PC₆₁BM**, **ITIC-4f**, **hPDI3** e **SubNc**. Pelo fato do **PC₆₁BM** possuir estrutura esférica, há mais possibilidades de acoplamento entre duas moléculas comparado com os NFAs [174]. Isso nos motivou a realizar a otimização de geometria de três dímeros de **PC₆₁BM** com diferentes posições de interação. No caso do **SubNc** que possui momento de dipolo elétrico (veja novamente a figura 5.8), realizamos a otimização de geometria de dois dímeros. Para um dos dímeros de **SubNc** consideramos os dipolos no mesmo sentido ($\uparrow\uparrow$) e para outro em sentido contrário ($\uparrow\downarrow$). Na figura 5.11 estão expostos os orbitais moleculares de fronteira dos dímeros com estrutura otimizada via DFT utilizando ω B97XD/6-31G(d,p). Vemos que, para a maioria dos dímeros, os orbitais HOMO e LUMO estão deslocalizados nas duas moléculas. Os valores de $|t_h|$ e $|t_e|$ para cada dímero estão expostos na tabela 5.4.

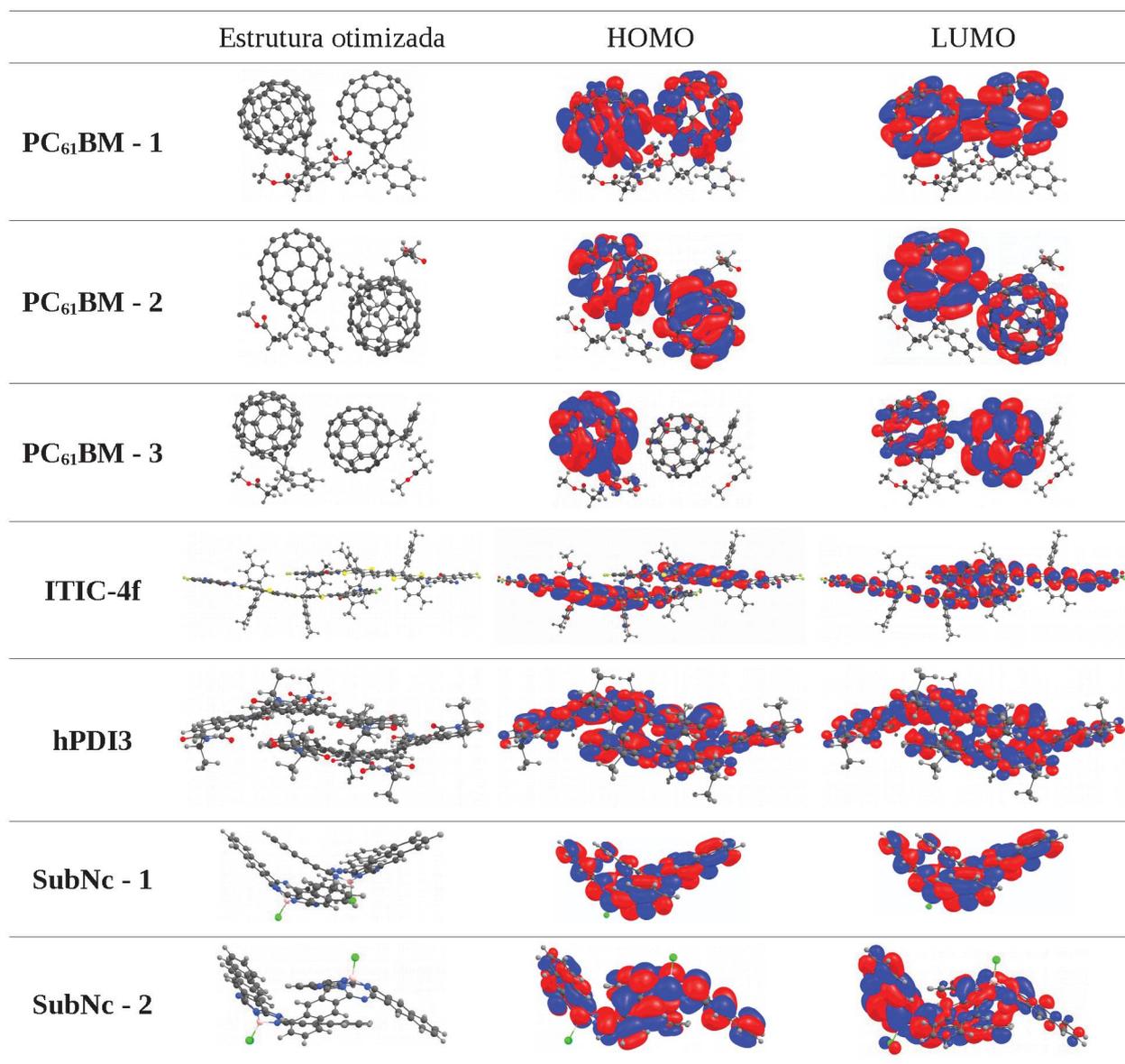


Figura 5.11 - Estrutura otimizada e orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO.

Na literatura há uma série de trabalhos que estudam o acoplamento eletrônico entre duas moléculas de fulerenos e mostram que o valor obtido depende da posição de interação [142,175]. Nossos resultados também mostraram esse efeito e estão na mesma faixa de energia dos resultados da literatura. Para os NFAs da tabela 5.4 não encontramos relatos na literatura de acoplamento eletrônico.

Tabela 5.4 - Acoplamento eletrônico (meV) entre orbitais HOMO, $|t_h|$, e entre orbitais LUMO, $|t_e|$.

Dímeros	$ t_e $	$ t_h $
NFAs		
ITIC-4f	91,4	56,6
hPDI3	27,6	62,4
SubNc - 1	84,2	28,6
SubNc - 2	10,3	20,8
SubNc - média	47,3	24,7
FAs		
PC₆₁BM - 1	73,5	9,1
PC₆₁BM - 2	16,5	0,2
PC₆₁BM - 3	29,2	6,8
PC₆₁BM - média	39,7	5,4

Com os valores de acoplamento eletrônico, utilizando a matriz de Hückel podemos obter a largura da banda em função do número de moléculas linearmente empilhadas. Pelo fato do **PC₆₁BM** possuir simetria esférica, o empilhamento molecular pode ocorrer em 3 dimensões [174], ou seja, uma única molécula de **PC₆₁BM** interage com outras 6 moléculas vizinhas. No caso dos NFAs, considerando o empilhamento molecular linear unidimensional, uma única molécula interage apenas com outras duas moléculas vizinhas. Dessa forma, para levar esse efeito em consideração para o **PC₆₁BM**, iremos multiplicar por três a largura da banda. Utilizaremos a média do acoplamento eletrônico dos dímeros de **PC₆₁BM** e **SubNc** para o cálculo da largura da banda. Finalmente podemos calcular E_b em função do número de moléculas, N, utilizando a relação:

$$E_b(N) = E_b(1) - \frac{1}{2}BW(N), \quad (5.5)$$

onde $E_b(1)$ é a energia do éxciton para uma molécula isolada e $\frac{1}{2}BW(N)$ é metade da largura da banda. Para $N=1$ temos $BW(1)=0$ pois não há uma banda de energia formada. A interpretação física da equação 5.5 é que, devido ao éxciton possuir uma energia situada entre os níveis E_{HOMO} e E_{LUMO} (veja a figura 3.13 do capítulo 3), o alargamento desses níveis de fronteira leva a uma diminuição da energia de ligação do éxciton. Portanto, a largura da banda de energia é um fator muito importante. O termo $\frac{1}{2}BW(N)$ da equação 5.5 possuirá essa forma apenas quando a banda de energia for simétrica, que é o caso tratando-se do modelo de Hückel para moléculas

linearmente empilhadas. No caso de um outro tipo de organização molecular, a matriz de Hückel deverá ser escrita de outra forma e os autovalores de energia poderão não formar uma banda simétrica. Isso levaria a uma modificação do termo $\frac{1}{2}BW(N)$ da equação 5.5. Caso a largura da banda seja calculada através do modelo de Hückel estendido [172], devido a algumas considerações desse modelo, dependendo do sistema, também pode se obter uma banda de energia não-simétrica. No futuro pretendemos considerar o modelo de Hückel estendido em nossas análises.

A partir dos resultados, apresentados na figura 5.11, vemos que o aumento do número de moléculas leva a uma diminuição considerável nos valores de E_b . Nota-se que a queda de E_b varia entre os materiais estudados e é maior para o **ITIC-4F** que possui maiores valores de acoplamento eletrônico. Como mencionado anteriormente, para um número muito grande de moléculas linearmente empilhadas, a largura da banda tende a quatro vezes o acoplamento eletrônico, neste caso temos $E_b(\infty) = E_b(1) - 2(t_h + t_e)$.

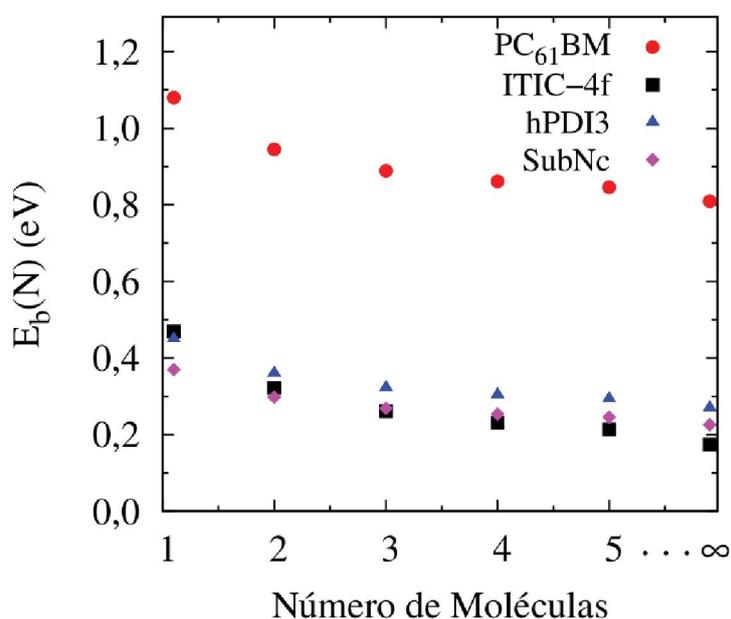


Figura 5.11 - Energia de ligação do éxciton em função do número de moléculas linearmente empilhadas.

A organização molecular de filmes finos de moléculas orgânicas apresenta grande dependência com relação ao material utilizado e as técnicas de produção [176]. Nossos resultados ressaltam a importância da organização molecular indicando que quanto maior for essa organização, maior será a queda de E_b . Todavia, nossos resultados também mostram uma

queda considerável de E_b mesmo considerando um pequeno número de moléculas altamente organizadas. Analisando a figura 5.11, nota-se que em todos os casos estudados o valor de E_b para 5 moléculas está próximo do resultado obtido para um número muito grande de moléculas. Isso mostra que pequenas regiões de alta organização molecular e elevado acoplamento eletrônico são suficientes para que ocorra uma diminuição considerável de E_b . O resultado de $E_b(\infty)$ para **PC₆₁BM**, **ITIC-4f**, **hPDI3** e **SubNc** foi de 0,81, 0,17, 0,27 e 0,23 eV. Logo adiante vamos analisar a figura 5.11 para cada aceitador separadamente.

O resultado mais interessante da figura 5.11 foi obtido para o **ITIC-4f** pois o valor de $E_b(5) = 0.21$ eV está muito próximo do valor da *driving force* $\Delta G_h = 0,19$ eV em que foi obtida eficiente transferência de buracos em um sistema polímero/**ITIC-4f** [117]. No caso de $E_b(\infty) = 0.17$ eV vemos que o valor obtido está abaixo de ΔG_h . Esses resultados mostram que a organização molecular e o acoplamento eletrônico possuem uma importância muito grande para diminuição de E_b . Isso ocorre devido ao alargamento da banda de energia [176], podendo ser uma das principais causas da eficiente transferência de buracos em sistemas com tão baixa *driving force*. Na literatura, vemos que o **ITIC-4f** [48], e os aceitadores do grupo dos indacenoditiofenos, no geral, apresentam alta organização molecular [158]. Portanto, é provável que a diminuição de E_b para essa classe de aceitadores ocorra de forma similar ao resultado obtido por nós para o **ITIC-4f** na figura 5.11.

Tratando-se do **hPDI3**, relatos da literatura mostram que os filmes finos produzidos com esse material apresentam baixa organização molecular [154]. Dessa forma, o decréscimo de E_b para esse material devido ao empilhamento molecular deve ser pequeno. Isso justifica os relatos da literatura da ocorrência de eficiente transferência de buracos em sistemas polímero/**hPDI3** apenas com valores altos de ΔG_h . Portanto, para este caso, o resultado da figura 5.11 deve ser interpretado como o caso hipotético onde fosse possível um alta organização intermolecular para essa molécula.

No caso do **SubNc**, que apresenta o menor valor de $E_b(1)$, vemos que devido ao menor valor de acoplamento eletrônico comparado ao **ITIC-4f**, o decréscimo da energia de ligação do éxciton com o aumento do número de moléculas é menor. Isso levou ao segundo menor valor $E_b(\infty)$ entre os materiais analisados, ficando atrás do **ITIC-4f**. Com relação a possibilidade de empilhamento molecular para o **SubNc**, há relatos que sua estrutura em cone possibilita uma boa organização molecular [161]. Interessante que obtivemos $E_b(\infty) = 0.23$ eV para o **SubNc**, enquanto que um estudo experimental criterioso [100], utilizando técnicas de espectroscopia UPS, IPES e XPS, obteve que para um filme fino de **SubNc** a energia de ligação do éxciton

é de ~ 0.2 eV. Esse resultado é importante para dar sustentação ao que está sendo proposto em nosso trabalho.

Tratando-se do **PC₆₁BM**, mesmo considerando o efeito de sua estrutura 3D nos cálculos da largura da banda, o valor obtido para $E_b(\infty)$ de 0,81 eV é muito alto. Acreditamos que o empilhamento linear não descreva corretamente a organização molecular dos materiais derivados de fulereno. Já foi reportado na literatura que os fulerenos podem apresentar várias formas de organização molecular [142]. Dentre elas, podemos citar a forma hexagonal que pode propiciar um alargamento maior da banda de energia. Outras formas de arranjo molecular devem ser testadas para o **PC₆₁BM** para verificarmos a influência nos valores de E_b . Deixaremos essas análises para trabalhos futuros. Foi visto para um sistema polímero/**PC₆₁BM** com ΔG_h da ordem de 0,75 eV que aproximadamente 30% da geração da fotocorrente é proveniente da dissociação de éxcitons gerados no aceitador [177,178]. Isso sugere uma diminuição um pouco maior de E_b , além de 0,81 eV, para o **PC₆₁BM**. Portanto, podemos concluir que, para sistemas polímero/FAs, onde ΔG_h é baixo, os éxcitons gerados no material aceitador dificilmente serão dissociados.

Para finalizar nossas análises iremos obter a energia de reorganização intramolecular, $\lambda_{h/e}$, para os aceitadores **PC₆₁BM**, **ITIC-4f**, **hPDI3** e **SubNc** (tabela 5.5). O método de cálculo $\lambda_{h/e}$ foi exposto no capítulo anterior, veja a equação 4.3. Faremos essa análise pois a formação da banda de energia pode ser prejudicada caso os materiais possuam altos valores de $\lambda_{h/e}$ em comparação com $t_{h/e}$ [171]. Isso se deve pela diminuição do acoplamento eletrônico devido as vibrações moleculares. A influência de $\lambda_{h/e}$ na deslocalização eletrônica pode ser estimada através do cálculo da barreira de energia para a transferência de carga, dada por [179]:

$$\Delta G_{h/e}^\ddagger = \frac{|t_{h/e}|^2}{\lambda_{h/e}} - |t_{h/e}| + \frac{\lambda_{h/e}}{4} . \quad (5.4)$$

A equação 5.4 advém da teoria semiclássica de Landau-Zener, que considera a aproximação harmônica para descrever o processo de transferência de carga, partindo de um estado inicial a para um estado final b , veja as Ref. [122,141]. Na aproximação harmônica, os estados inicial e final são representados na forma de duas parábolas que descrevem a variação da energia livre em função dos graus de liberdade nucleares, veja a figura 5.12. O primeiro e o segundo termo da equação 5.4 representam a correção adiabática da barreira de energia. No caso em que $\lambda_{h/e} \gg t_{h/e}$, temos que a barreira de energia tende para $\lambda_{h/e}/4$, ou seja, o limite não adiabático. O limite para utilização da equação 5.4 em sistemas orgânicos vem sendo motivo de discussões

muito interessantes na literatura [142]. Considerando a correção adiabática, um resultado interessante da equação 5.4 é que para $t_{h/e} = \lambda_{h/e}/2$ a barreira de energia vai a zero ($\Delta G_{h/e}^\ddagger = 0$) e considera-se uma deslocalização dos estados eletrônicos total entre as moléculas adjacentes a e b . Veja na figura 5.12 uma ilustração desse efeito obtida da Ref. [122]. Neste exemplo considerou-se um valor fixo para λ de 0,14 eV e 4 valores distintos de acoplamento eletrônico t . Nota-se que a partir de um acoplamento eletrônico da ordem de $\lambda/2$ a barreira de energia entre as duas parábolas desaparece. Os resultados obtidos por nós de $\Delta G_{h/e}^\ddagger$ estão expostos na tabela 5.5.

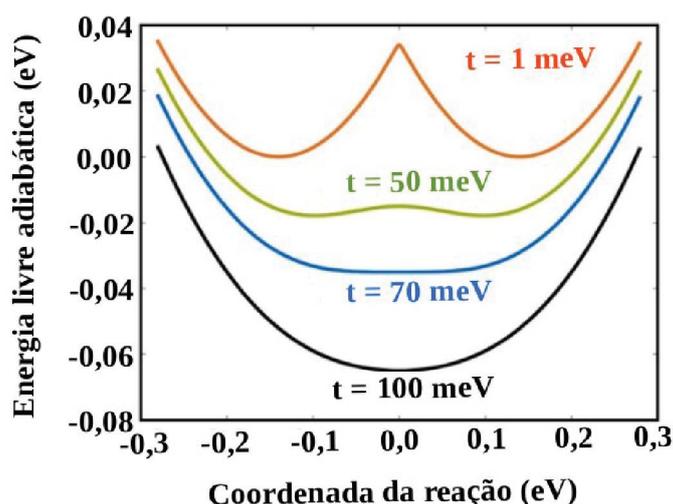


Figura 5.12 - Variação da energia livre de um dímero considerando diferentes valores de acoplamento eletrônico e 0,14 eV para a energia de reorganização intramolecular. Imagem adaptada da Ref. [122].

Tabela 5.5 - Energia de reorganização intramolecular λ , acoplamento eletrônico intermolecular t e barreira de energia para transferência de carga ΔG^\ddagger . Resultados para elétron e buraco.

Moléculas	Elétron			Buraco		
	$ t_e $ (meV)	λ_e (eV)	ΔG_e^\ddagger (eV)	$ t_h $ (meV)	λ_h (eV)	ΔG_h^\ddagger (eV)
PC₆₁BM	39,7	0,181 (0,150) ^a	0,014	5,4	0,265	0,061
ITIC-4f	91,4	0,157 (0,153) ^a	0,001	56,6	0,178	0,006
hPDI3	27,6	0,123	0,009	62,4	0,071	0,010
SubNc	47,3	0,227	0,019	24,7	0,059	0,000

^a Os resultados em parênteses foram obtidos da Ref. [140] para o **ITIC** e da Ref. [174] para o **PC₆₁BM** utilizando o mesmo nível de teoria que foi utilizado em nossos cálculos, B3LYP/6-31G(d,p).

A partir da tabela 5.5 vemos que, para todos os casos estudados, ΔG_e^\ddagger apresenta energia inferior que a energia térmica média de aproximadamente 0,025 eV. Nossa interpretação desse resultado é que, em nenhum caso, a deslocalização do elétron é prejudicada pela energia de reorganização intramolecular. Tratando-se de ΔG_h^\ddagger , apenas para o **PC₆₁BM** obtivemos valores superiores a $k_B T$, ou seja, neste caso, a deslocalização do buraco é prejudicada pela energia de reorganização intramolecular. Isso se deve ao baixo valor de $|t_h|$ e alto valor de λ_h para o **PC₆₁BM**. Portanto, apenas para o **PC₆₁BM** espera-se um confinamento do orbital molecular HOMO. Esse resultado, somado aos altos valores de E_b , pode ser um fator adicional que impossibilite a eficiente transferência de buracos dos FAs para o material doador de elétrons em sistemas com baixa *driving force*. Não encontramos na literatura estudos similares aos nossos em que obtêm-se grandezas relacionadas ao orbital HOMO (λ_h e t_h) para os materiais aceitadores de elétrons. Portanto, nossos resultados são pioneiros nesse sentido e ajudam a explicar a dissociação dos éxcitons gerados no material aceitador de elétrons.

5.4 Conclusões

Com a simulação computacional das diferentes moléculas aceitadora de elétrons, focando nas diferenças entre FAs e NFAs, pudemos verificar efeitos importantes para a melhor compreensão das células solares orgânicas. Vimos primeiramente que a energia de ligação do éxciton para os NFAs é consideravelmente menor que para os FAs. Relacionamos esse resultado com as diferentes estruturas moleculares dos materiais e a constante dielétrica. Apesar dos menores valores de E_b para os NFAs, os resultados obtidos foram superiores aos valores de *driving force* da literatura, em que foi obtida eficiente transferência de buracos em sistemas polímero/NFAs. Isso nos levou a considerar efeitos intermoleculares em nossas análises. A conclusão foi que o alargamento da banda de energia devido ao acoplamento eletrônico intermolecular pode levar a uma diminuição nos valores de E_b .

Nossos estudos, em acordo com outros trabalhos da literatura [180,181], sugerem que sistemas moleculares com maior acoplamento eletrônico intermolecular e menor energia de reorganização intramolecular são fundamentais para aumentar a deslocalização eletrônica, o que leva a diminuição da energia de ligação do éxciton.

Com relação aos resultados apresentados neste capítulo, pretendemos, o mais breve possível, submetê-los para publicação em alguma revista científica da área.

Capítulo 6 - Conclusões e Sugestões de Trabalhos Futuros

Nesta tese de doutorado expomos os principais resultados obtidos em nossos estudos teóricos com materiais semicondutores orgânicos. Focamos nossa pesquisa na aplicação desses materiais em células solares orgânicas. Para isso utilizamos uma série de procedimentos teóricos e sempre que possível comparamos nossos resultados com valores experimentais de outros trabalhos.

No capítulo 2, vimos duas conformações possíveis para o **F8T2**, *anti* e *syn*, onde cada uma delas influencia de forma diferente as características de planaridade e absorção luminosa do material. Foi visto que a conformação *syn* é mais planar que a conformação *anti* e possui a absorção luminosa deslocada para o vermelho (*gap* de energia menor) comparada com a conformação *anti*. Comparando nossos resultados com o espectro de absorção do material fornecido por colaboradores do DiNE (Laboratório de Dispositivos Nanoestruturados), juntamente com outros indícios experimentais, concluímos que é possível que esteja ocorrendo a transição do **F8T2** na conformação *anti* para a conformação *syn* desencadeada pelo solvente aditivo **DIO**, que é introduzido ao solvente principal clorobenzeno. Nossa conclusão foi fundamentada em várias simulações do sistema em questão. Através do método de solvatação teórico PCM vimos que um solvente menos polar, que é o caso do **DIO** comparado ao clorobenzeno, pode facilitar a transição conformacional. Também verificamos a hipótese de que um tempo de exposição maior do soluto ao solvente poderia estar gerando um mecanismo cíclico de contrações e estiramentos das cadeias poliméricas [77]. Concluímos que esse mecanismo estaria influenciando na diminuição da barreira de energia da transição *anti* para *syn* do **F8T2**. Finalmente, ao inserirmos uma molécula de **DIO** próxima a ligação entre os tiofenos do **F8T2**, observamos uma diminuição da barreira de energia da transição e, também, que em determinado ponto a conformação *syn* passa a ser mais estável que a conformação *anti*.

No capítulo 3, investigamos as propriedades mais relevantes de estruturas moleculares formadas por unidades de fluoreno e tiofeno. Vimos que a proporção entre as unidades químicas exerce grande influência nas propriedades optoeletrônicas dos materiais. Em especial, obtivemos um claro efeito ímpar-par do momento de dipolo elétrico em função do número de tiofenos ou de bitiofenos na conformação *syn*. Esse efeito se manteve ao obtermos $\Delta\mu_{ge}$, que é a variação entre o momento de dipolo no estado fundamental e o momento de dipolo no estado excitado. Trabalhos da literatura afirmam que materiais com maiores valores de $\Delta\mu_{ge}$ podem apresentar maior separação do par elétron-buraco após a excitação luminosa. Através do cálculo

da energia de ligação do éxciton, E_b , foi possível verificar a ocorrência do efeito ímpar-par obtido anteriormente para $\Delta\mu_{ge}$. Nossos resultados comprovaram o que vem sendo proposto na literatura de que maiores valores de $\Delta\mu_{ge}$ estão associados com menores valores de E_b . Com relação aos copolímeros simulados, foi possível verificar que a adição de dioctilfluorenos em sequência prejudica a planaridade das estruturas, o que leva a um confinamento dos orbitais moleculares de fronteira e, conseqüentemente, um aumento na energia de *gap*. Foi possível concluir que o copolímero (1,3)-syn, com menor proporção de dioctilfluorenos para tiofenos e um dos maiores valores de $\Delta\mu_{ge}$, seria o mais interessante para aplicação em células solares.

No capítulo 4, estudamos as mudanças nas propriedades eletrônicas de copolímeros e da molécula ITIC devido a substituição de alguns átomos de hidrogênio por átomos de flúor na estrutura química. Mostramos que o flúor altera consideravelmente a distribuição de carga dos materiais, devido à sua alta afinidade eletrônica. O contraste entre regiões com alta densidade de carga positiva e regiões com alta densidade de carga negativa é elevado com a introdução do flúor. Esse efeito leva a um aumento do potencial de ionização e um aumento ainda maior da afinidade eletrônica dos materiais, levando a uma queda considerável do *gap* fundamental E_{fund} . Também vimos que o *gap* ótico E_{opt} sofre um decréscimo de energia possivelmente relacionado a maior planaridade e aumento da transferência interna de cargas dos materiais com flúor. Pelo fato da diminuição de E_{fund} ter sido maior que a diminuição de E_{opt} , com a introdução do flúor, obtivemos uma queda nos valores de $E_b = E_{fund} - E_{opt}$. Nós também obtivemos os valores de $\Delta\mu_{ge}$ para os materiais e verificamos um aumento na magnitude com a introdução do flúor. Portanto, confirmamos para um outro sistema a relação envolvendo maiores valores de $\Delta\mu_{ge}$ com menores valores de E_b . Nossos resultados ajudam a compreender os resultados obtidos na literatura relacionados a melhor eficiência na separação e extração de cargas de OSCs que utilizaram materiais com flúor. Também vimos que a menor energia de reorganização e maior acoplamento eletrônico dos materiais com flúor possibilitam uma maior mobilidade de cargas calculada através da relação de Einstein no âmbito da teoria semi-clássica de Marcus/Hush.

No capítulo 5, investigamos algumas das principais diferenças entre moléculas aceitadoras derivadas de fulerenos e moléculas aceitadoras não derivadas de fulereno. Foi visto que os NFAs possuem menores valores de E_b comparados com os FAs devido a simetria molecular mais favorável para separação interna do par elétron-buraco. Utilizando o modelo de Hückel para as moléculas linearmente empilhadas vimos que, devido o éxciton possuir uma energia situada entre os níveis HOMO e LUMO, o alargamento desses níveis de fronteira, devido ao acoplamento eletrônico intermolecular, leva a diminuição dos valores de E_b .

Comparando nossos resultados com trabalhos da literatura, foi possível compreender porque ocorre uma eficiente transferência de buracos em um sistema polímero/**ITIC-4f**, com baixa *driving force* de 0,19 eV. Isso ocorreu devido ao **ITIC-4f** possuir os maiores valores de acoplamento eletrônico e alta organização molecular, uma combinação que minimiza a energia de ligação do éxciton. Vimos também que a energia de reorganização intramolecular dos NFAs simulados não é um fator impeditivo para a deslocalização do elétron ou do buraco. Para o **PC₆₁BM** os resultados mostraram que apenas para o buraco espera-se uma baixa deslocalização devido ao alto valor de λ_h e baixo valor de $|t_h|$. Esse resultado observado para o **PC₆₁BM**, somado a alta energia de ligação do éxciton, podem estar impossibilitando a eficiente transferência de buracos para o material doador de elétrons em sistemas com baixa *driving force*.

Diante de nossas análises, podemos destacar três características principais que devem guiar a busca por novos materiais semicondutores orgânicos para aplicação em células solares. (i) Baixa energia de ligação do éxciton; (ii) Baixa energia de reorganização intramolecular; (iii) Alto acoplamento eletrônico intermolecular. Essas três características podem ser buscadas pelos químicos sintéticos através da produção de materiais que combinem grupos químicos com característica doadora de elétrons (D) com grupos químicos com característica aceitadora de elétrons (A). Essa combinação pode ocorrer em diferentes estruturas de repetição como, por exemplo, copolímeros D-A e moléculas A-D-A.

Ao longo do desenvolvimento deste trabalho nos deparamos com uma série de questões que ainda precisam ser estudadas. Por exemplo, para os copolímeros e moléculas estudados nos capítulos 4 e 5 nós apenas obtivemos o acoplamento eletrônico para uma configuração típica de empacotamento molecular π - π (*face-on*). Isso foi feito devido ao alto custo computacional envolvido na otimização de dímeros moleculares via DFT. No futuro pretendemos combinar cálculos de dinâmica molecular (DM) com DFT e contabilizar outras configurações moleculares, de forma similar ao que foi feito na Ref. [107].

Foi discutido no capítulo 5 a importância da energia de ligação do éxciton no material aceitador de elétron para a eficiente transferência de buracos. No entanto, outras questões ainda podem ser estudadas para a melhor compreensão da transferência de carga. Alguns trabalhos recentes citam a importância do estado de transferência de carga em que o elétron encontra-se no doador e o buraco no aceitador [147]. No futuro, através da simulação de dímeros contendo doador/aceitador pretendemos estudar os estados de transferência de carga e sua relevância para a dissociação do éxciton. Indo mais além nessas questões, pretendemos realizar a dinâmica do sistema doador/aceitador através DM e para cada instante de tempo efetuar algumas análises

utilizando DFT e TD-DFT. Dessa forma pretendemos descrever a dinâmica do elétron e buraco para diferentes sistemas doador/aceitador, de forma similar ao que foi feito na Ref. [182] apenas com pentaceno/C₆₀. Ressalta-se que em nosso grupo de pesquisa já obtivemos alguns resultados nesta linha que não foram incluídos nesta Tese.

Apêndice A - Células solares orgânicas

As células solares orgânicas estão em amplo processo de desenvolvimento impulsionado pela possibilidade da síntese de novos copolímeros ou pequenas moléculas especialmente projetados para esse propósito. Em uma célula solar, após a absorção de um fóton, um par elétron-buraco, conhecido como éxciton, é gerado devido a baixa constante dielétrica dos semicondutores orgânicos. O processo de absorção da luz ocorre na camada ativa do dispositivo (figura A.1a). Após a formação do éxciton poderá ocorrer o processo de recombinação ou ele será dissociado. As células solares possuem um campo elétrico intrínseco em seu interior que surge da diferença entre as funções trabalho dos eletrodos de coleta de cargas. Quando os eletrodos são colocados em contato com a camada ativa, ocorre um balanceamento das cargas. Estabelecido o equilíbrio, os potenciais eletroquímicos dos eletrodos se igualam, criando um campo elétrico constante no interior do dispositivo (figura A.1b) [183]. Caso o éxciton dissocie o campo elétrico intrínseco do dispositivo, direciona as cargas livres para os respectivos eletrodos de coleta.

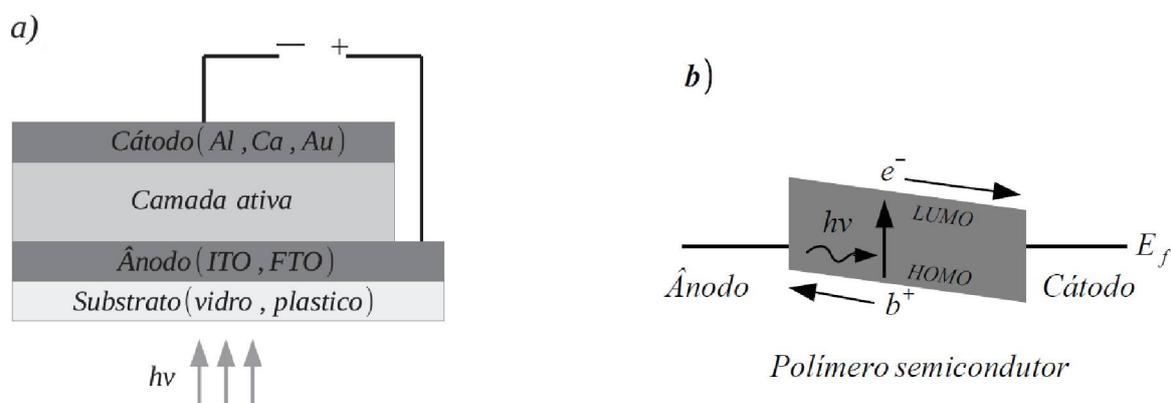


Figura A.1 - Esquema ilustrativos: a) Camadas sobrepostas de um dispositivo fotovoltaico e b) Níveis de energia do dispositivo. Nessa figura E_f representa a energia de Fermi, e^- representa o elétron e b^+ representa o buraco.

O eletrodo colocado na frente do dispositivo deve ser o mais transparente possível para o máximo de luz chegar à camada ativa. Geralmente emprega-se o óxido de estanho e índio ITO, “*Indium Tin Oxide*”, ou óxido de estanho dopado com flúor FTO, “*Tin Oxide doped with Fluorine*”. Eles são coletores de buracos, ou seja, o ânodo. O eletrodo colocado no final do dispositivo deve refletir o máximo de luz para que a radiação não absorvida na camada ativa seja refletida e passe pela região ativa novamente. Esse processo gera um fenômeno de

interferência entre o raio incidente e o raio refletido [184]. Para tanto, os eletrodos mais comumente utilizados são o alumínio, cálcio ou ouro. Eles são coletores de elétrons, ou seja, o cátodo. O substrato (vidro ou folha de plástico) tem o papel de proteger o ânodo do ambiente externo.

Para melhorar a eficiência na injeção e coleta de elétrons e buracos, diminuindo a barreira de energia entre a camada ativa e o ânodo, o polietilenodioxitiofeno dopado com sulfato de poliestireno (PEDOT-PPS) vem sendo muito utilizado, o que proporciona um aumento significativo da corrente elétrica do dispositivo [185].

As diferenças estruturais dos dispositivos estão basicamente nos diferentes tipos de confecção da camada ativa. Existem basicamente três tipos de estruturas: monocamada, heterojunção em bicamada e heterojunção de volume.

A estrutura monocamada tem esse nome pelo fato da camada ativa ser constituída apenas por um polímero. Nessa estrutura, os éxcitons gerados ao longo da camada polimérica são dissociados quando chegam na interface polímero/metal(cátodo), região que atua como centro de dissociação. A estrutura monocamada não possui boa eficiência energética por apresentar uma distribuição do campo elétrico ótico desfavorável no seu interior [184]. A onda eletromagnética se propaga no dispositivo e é refletida quando chega no cátodo, ou seja, nesse ponto encontra-se o seu nó. Como o nó corresponde a um mínimo da intensidade da onda eletromagnética, poucos éxcitons são formados nessa região que atua como centro de dissociação. O máximo do campo elétrico ótico está localizado no meio da camada polimérica. Como a maioria dos éxcitons são gerados distantes da interface polímero/metal(cátodo) e apresentam comprimento de difusão da ordem de 10nm, menor que a espessura da camada, antes de serem dissociados ocorre a recombinação. Isso prejudica a geração da fotocorrente nesse tipo de dispositivo e, conseqüentemente, diminui sua eficiência energética.

A estrutura de heterojunção em bicamada leva esse nome pela utilização de dois materiais sobrepostos na camada ativa do dispositivo. Os dois materiais devem ter eletroafinidades diferentes, um com menor eletroafinidade atuando como doador de elétrons e outro com maior eletroafinidade atuando como aceitador de elétrons. Os éxcitons encontram na interface doador/aceitador de elétrons um alinhamento de níveis de energia favorável para promover sua dissociação (figura A.2). Dispositivos bicamada podem ser formados do tipo polímero/polímero, polímero/molécula ou molécula/molécula [146].

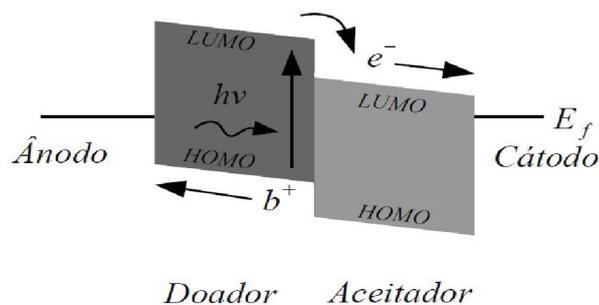


Figura A.2 - Esquema ilustrativo dos níveis de energia do dispositivo na estrutura heterojunção em bicamada. Nessa figura E_f representa a energia de Fermi, e^- representa o elétron e b^+ representa o buraco.

A estrutura em bicamada apresenta duas vantagens em comparação com a monocamada. Seu primeiro benefício é aumentar a absorção do dispositivo, pois os polímeros não absorvem em uma grande faixa do espectro eletromagnético. Portanto, introduzindo mais uma camada de outro material, absorvendo em uma faixa diferente do espectro, irá aumentar a geração de éxcitons. Outro benefício é deslocar a interface de transferência de carga (que é o centro de dissociação dos éxcitons) para um local mais próximo do máximo de intensidade do campo elétrico ótico [184].

Relatando de forma sucinta, a confecção da camada ativa dos dispositivos em bicamada é feita primeiramente com a deposição por *spin-coating* (processo de centrifugação) da solução contendo o polímero e em seguida a camada do material aceitador (geralmente fulereno) é evaporada sobre o filme polimérico.

Veremos agora a estrutura de heterojunção de volume que leva esse nome pela mistura dos dois materiais, doador e aceitador de elétrons, na camada ativa do dispositivo. Dessa forma, os éxcitons que são gerados em toda a camada ativa tem a possibilidade de serem dissociados. Para que a estrutura de heterojunção de volume funcione corretamente, ambos os materiais devem se distribuir de forma homogênea ao longo da camada ativa. Essa propriedade é necessária para que tanto elétrons possam ser transportados pelo aceitador até o eletrodo metálico, quanto buracos possam ser transportados pelo polímero até o eletrodo transparente. A morfologia da heterojunção está intimamente ligada com os solventes envolvidos no processo de deposição do filme e obter a distribuição homogênea de material doador e aceitador não é uma tarefa fácil [186]. Na figura A.3 apresentamos um esquema representativo das duas estruturas citadas que estão entre as mais utilizadas para confecção da camada ativa de células solares orgânicas.

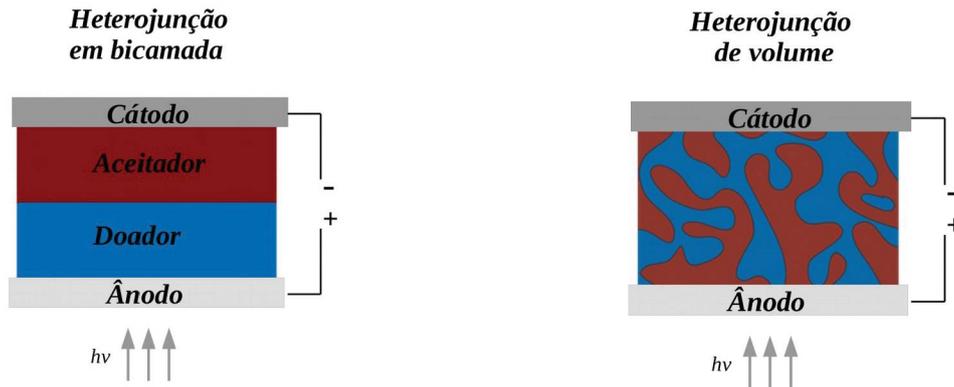


Figura A.3 - Esquema ilustrativo de duas estruturas para a camada ativa de células solares orgânicas.

Para estudar a resposta elétrica de um dispositivo fotovoltaico, medidas de densidade de corrente (J) versus tensão aplicada (V) são fundamentais. A medida pode ser feita no escuro ou sob iluminação de uma lâmpada que simula o espectro solar, normalmente de xenônio, e em sua frente um filtro de massa de ar AM 1.5 que simula o espectro de radiação solar na superfície da terra com um ângulo de incidência igual a $48,2^\circ$ em relação à incidência direta. Um exemplo de uma curva característica $J \times V$ sob iluminação pode ser visto na figura A.4 (valores positivos de tensão correspondem a polarização positiva do ânodo), onde são extraídos parâmetros para comparação entre dispositivos. A densidade de corrente sob iluminação para tensão aplicada igual a zero J_{sc} (SC do inglês “short circuit”) e a tensão de circuito aberto V_{oc} (OC do inglês “open circuit”) podem ser obtidas [187].

A multiplicação entre J e V que proporciona a maior área dentro da curva obtida experimentalmente, quantifica a potência máxima obtida pelo dispositivo (quadrado hachurado na figura A.4). A multiplicação entre J_{sc} e V_{oc} fornece a potência nominal do dispositivo. A razão entre a potência máxima obtida e a potência nominal do dispositivo é chamada de fator de preenchimento FF “fill factor”:

$$FF = \frac{|J \cdot V|_{max}}{J_{sc} V_{oc}} . \quad (A.1)$$

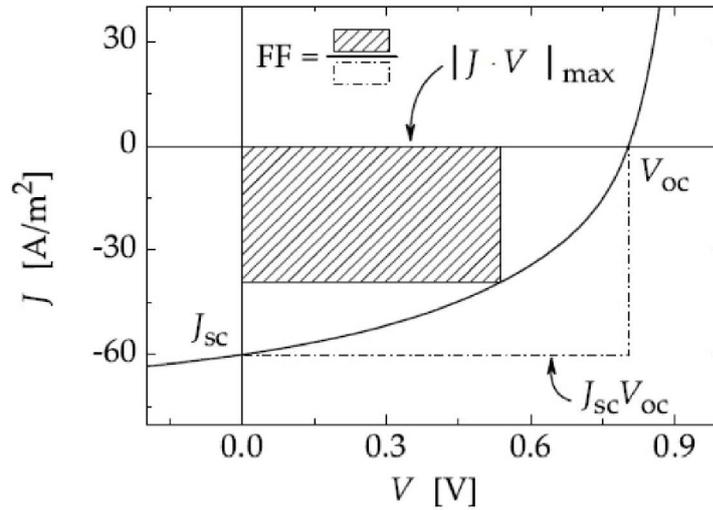


Figura A.4 - Curva $J \times V$ característica de um dispositivo fotovoltaico sob iluminação mostrando parâmetros importantes para a eficiência do mesmo: V_{oc} , que representa a tensão de circuito aberto, J_{sc} , que representa a densidade de corrente de curto circuito, $|J \cdot V|_{max}$ que quantifica a potência máxima do dispositivo e o FF (fator de preenchimento), que é a razão entre a potência máxima obtida e a potência nominal do dispositivo (imagem adaptada de [12]).

Um dos parâmetros importantes para mensurar o desempenho de dispositivos fotovoltaicos é a obtenção da eficiência de conversão de potência (η) que relaciona a potência elétrica máxima gerada pelo dispositivo (P) pela potência de luz incidente (P_{inc}). Assim, temos que:

$$\eta = \frac{P}{P_{inc}} = \frac{|J \cdot V|_{max}}{I_o}, \quad (A.2)$$

onde I_o é a intensidade de luz incidente no dispositivo. Em termos do fator de preenchimento (FF), a equação A.2 fica:

$$\eta = FF \times \frac{J_{sc} V_{oc}}{I_o}. \quad (A.3)$$

Outra propriedade muito importante de se analisar em um dispositivo fotovoltaico é sua resposta espectral. Para obtê-la deve ser feita uma medida da eficiência quântica externa (EQE), que é a relação entre o número de fótons incidentes no dispositivo e o número de elétrons coletados, também é conhecida como *IPCE* (do inglês “*Incident Photon Converted in Electron*”).

efficiency”). A medida é realizada para cada comprimento de onda da luz incidente, fornecendo a resposta espectral do dispositivo. O número de cargas coletadas por unidade de tempo é dado por:

$$N_c = \frac{J_{sc}}{q}, \quad (A.4)$$

onde J_{sc} é a densidade de corrente de curto circuito e q é a carga elétrica fundamental. O número de fótons incidentes é dado por:

$$N_f = \frac{I_\lambda}{hc/\lambda}, \quad (A.5)$$

sendo I_λ a intensidade da luz incidente, h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo e λ o comprimento de onda da luz incidente. A razão entre os valores de N_c e N_f corresponde à eficiência quântica externa EQE , ou:

$$EQE (\%) = \frac{N_c}{N_f} = \frac{hc}{q} \times \frac{J_{sc}}{I_\lambda \lambda} = 1240 \times \frac{J_{sc}}{I_\lambda \lambda}. \quad (A.6)$$

Neste caso, o valor de 1240 aparece pelo ajuste das grandezas J_{sc} em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, I_λ em W/m^2 e λ em nm, que são valores usuais quando trabalha-se com dispositivos fotovoltaicos orgânicos, proporcionando o resultado em porcentagem [188].

Apêndice B - Métodos de Química Teórica

Introdução

Na teoria quântica de moléculas e sólidos, a equação de Schrödinger independente do tempo possui um papel fundamental e é dada por:

$$H | \Psi \rangle = E | \Psi \rangle, \quad (B.1)$$

onde H é o operador Hamiltoniano que descreve a dinâmica do sistema em questão, Ψ é a função de onda molecular e E é a auto-energia. O Hamiltoniano completo não-relativístico de um sistema de átomos é definido, em unidades atômicas, da forma:

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

sendo que, da esquerda para a direita, temos os termos referentes a energia cinética dos elétrons, energia cinética dos núcleos, energia potencial atrativa elétron-núcleo, energia potencial repulsiva elétron-elétron e por último a energia potencial repulsiva núcleo-núcleo; M_A é a massa do núcleo A dada em termos da massa do elétron, Z_A é a carga do núcleo A dada em termos da carga do elétron, r_{iA} é a distância entre o elétron i e o núcleo A , r_{ij} é a distância entre o elétron i e o elétron j e r_{AB} é a distância entre o núcleo A e o núcleo B . Através da resolução da equação B.1 com o Hamiltoniano da equação B.2, as propriedades estacionárias de um sistema podem ser determinadas. Entretanto, resolver a equação B.1 torna-se extremamente complicado a medida que o número de átomos do sistema aumenta, fazendo-se necessária a utilização de métodos aproximativos.

A primeira aproximação que é feita no tratamento de sistemas moleculares é conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer [57]. Ela leva em consideração o fato da massa do núcleo ser muito maior que a massa do elétron, de forma que os núcleos não acompanham a rápida movimentação dos elétrons e podem ser considerados como fixos. A primeira consequência desta aproximação é desaparecer com termo de energia cinética dos núcleos no

Hamiltoniano. Outra consequência é desacoplar a dinâmica entre elétrons e núcleos. Dessa forma, o Hamiltoniano total pode ser dividido em uma parte referente aos elétrons e em outra parte referente ao termo constante de interação núcleo-núcleo. Com isso, o problema passa a ser menos complicado, uma vez que pode-se resolver a equação de Schrödinger apenas utilizando o Hamiltoniano eletrônico.

Outro método aproximativo fundamental para obter as soluções da equação de Schrödinger é o método variacional [58]. Ele está baseado no teorema variacional, que nos diz que, dada uma função de onda tentativa normalizada Ψ , que satisfaça as condições de contorno para um problema de interesse, o valor esperado do Hamiltoniano é um limite superior para a energia exata do estado fundamental, ou seja,

$$\langle \Psi | H | \Psi \rangle \geq E_{\text{exata}} . \quad (B.3)$$

O método variacional utiliza-se deste princípio através da minimização da energia da seguinte forma. Em um problema de interesse, dada uma função de onda tentativa Ψ , escrita em termos de um parâmetro que possa ser ajustado, ao variar esse parâmetro, a função de onda que fornecer a menor energia (obtida através do valor esperado do Hamiltoniano) será a mais próxima da função de onda real do problema de interesse. Dessa forma, mesmo partindo de uma função de onda tentativa mal escolhida, pode-se chegar numa função de onda muito próxima da real.

Método Hartree-Fock

Veremos agora o método Hartree-Fock que é um dos métodos de química quântica mais populares na simulação de moléculas e, também, o ponto de partida para muitos outros métodos. O método Hartree-Fock utiliza-se da teoria do orbital molecular, que foi desenvolvida ao longo de anos por vários pesquisadores e proporcionou o prêmio Nobel de química a Robert S. Mulliken em 1966. A teoria do orbital molecular considera a existência de uma função de onda para cada elétron e a composição destas num sistema de elétrons forma a função de onda total dos N elétrons [57].

Devido ao princípio da indistinguibilidade para sistemas fermiônicos, a função de onda que descreve um sistema de muitos elétrons deve ser antissimétrica perante a troca de

coordenadas de dois elétrons. Para satisfazer essa característica, a função de onda de N elétrons pode ser escrita na forma de um determinante, que para este caso é conhecido como determinante de Slater [58]:

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \chi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (B.4)$$

onde $1/\sqrt{N!}$ é uma constante de normalização e os χ 's são os spin-orbitais que podem ser escritos como o produto entre uma função das coordenadas espaciais $\varphi(\mathbf{r})$ (orbitais moleculares) e outra função das coordenadas de spin α e β que representam, respectivamente, o spin “para cima” e o spin “para baixo”:

$$\chi_a(\mathbf{x}_1) = \varphi(\mathbf{r}_1) \alpha \quad \text{ou} \quad \chi_a(\mathbf{x}_1) = \varphi(\mathbf{r}_1) \beta. \quad (B.5)$$

O método Hartree-Fock considera a aproximação de Born-Oppenheimer e também o método variacional em sua estrutura. Sendo assim, a energia do sistema em questão será minimizada pelo melhor conjunto de spin orbitais utilizados na construção do determinante de Slater da forma:

$$E_o = \langle \Phi | H_{ele} | \Phi \rangle \geq E_{exata}. \quad (B.6)$$

Assim, a energia média do estado ótimo E_o (de menor energia) é a aproximação de Hartree-Fock para o estado fundamental. O processo de minimização envolve a técnica dos multiplicadores indeterminados de Lagrange [58]. Posteriormente obtêm-se para sistemas com camada fechada (onde a soma dos spins é nula) a equação de Hartree-Fock na seguinte forma:

$$f(\mathbf{r}_i) \varphi_j(\mathbf{r}_i) = \varepsilon_j \varphi_j(\mathbf{r}_i), \quad (B.7)$$

sendo $f(\mathbf{r}_i)$ o operador de Fock dado por:

$$f(\mathbf{r}_i) = \frac{-\nabla_i^2}{2} - \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{a=1}^{N/2} [2J_a(\mathbf{r}_i) - K_a(\mathbf{r}_i)], \quad (B.8)$$

escrito em termos dos operadores de Coulomb J_a e de troca K_a definidos da forma:

$$J_a(\mathbf{r}_i) \varphi_b(\mathbf{r}_i) = \left[\int d\mathbf{r}_j \varphi_a^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_a(\mathbf{r}_j) \right] \varphi_b(\mathbf{r}_i) \quad (B.9)$$

$$K_a(\mathbf{r}_i) \varphi_b(\mathbf{r}_i) = \left[\int d\mathbf{r}_j \varphi_a^*(\mathbf{r}_j) \frac{1}{r_{ij}} \varphi_b(\mathbf{r}_j) \right] \varphi_a(\mathbf{r}_i) \quad (B.10)$$

O método de Hartree-Fock fornece uma equação para cada orbital que depende dos outros orbitais através do operador de Fock. Dessa forma, as equações estão acopladas e devem ser resolvidas através de aproximações sucessivas (solução iterativa). Para sistemas atômicos ou moleculares com poucos elétrons, a equação de Hartree-Fock pode ser resolvida numericamente de forma viável. Entretanto, para sistemas maiores esse tipo de solução não se aplica e uma alternativa introduzida por Slater e posteriormente formalizada por Roothaan, foi expandir a parte espacial dos spin-orbitais moleculares em torno de um conjunto de funções de base conhecidas. Os orbitais são escritos da seguinte forma:

$$\varphi_i = \sum_{v=1}^k C_{vi} g_v, \quad (B.11)$$

onde k é o número de funções do conjunto, os C_{vi} 's são coeficientes a serem determinados e g_v o conjunto de funções de base conhecidas. As mais utilizadas são as funções tipo gaussianas, devido a facilidade de se calcular integrais com essas funções.

Substituindo a expansão B.11 na equação de Hartree-Fock, para $\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_1$, temos:

$$f(\mathbf{r}_1) \sum_{v=1}^k C_{vi} g_v(\mathbf{r}_1) = \varepsilon_i \sum_{v=1}^k C_{vi} g_v(\mathbf{r}_1), \quad (B.12)$$

multiplicando por $g_\mu^*(\mathbf{r}_1)$ e integrando, temos:

$$\sum_{v=1}^k F_{\mu v} C_{vi} = \varepsilon_i \sum_{v=1}^k S_{\mu v} C_{vi}, \quad (B.13)$$

em que $F_{\mu\nu}$ e $S_{\mu\nu}$ são, respectivamente, as matrizes de Fock e Sobreposição, dadas por:

$$F_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) f(\mathbf{r}_1) g_{\nu}(\mathbf{r}_1) \quad (B.14)$$

$$S_{\mu\nu} = \int d\mathbf{r}_1 g_{\mu}^*(\mathbf{r}_1) g_{\nu}(\mathbf{r}_1) \quad (B.15)$$

A equação B.13 é conhecida como equação de Hartree-Fock-Roothaan [58] e em forma matricial é escrita como:

$$FC = SC\varepsilon, \quad (B.16)$$

onde ε é a matriz diagonal que contém as energias orbitais. Um método autoconsistente é utilizado para resolver as equações, sendo que o processo pode ser descrito através dos seguintes passos:

- 1° - especificar as coordenadas dos átomos da molécula.
- 2° - escolher as funções de base g_{ν} e os coeficientes $C_{\nu i}$'s.
- 3° - construir os orbitais moleculares φ_i .
- 4° - calcular os elementos de matriz do operador de Fock.
- 5° - resolver a equação de Hartree-Fock-Roothaan.
- 6° - calcular os novos orbitais moleculares φ_i .
- 7° - verificar a convergência, caso tenha convergido seguir para o próximo passo e caso não tenha convergido voltar para o 4° passo utilizando os novos orbitais moleculares.
- 8° - obter as propriedades moleculares desejadas.

Algumas limitações do Método Hartree-Fock permitiram a popularização de outros métodos no tratamento de sistemas moleculares. Uma limitação do método Hartree-Fock é a utilização de um único determinante de Slater. Isso faz com que cada elétron esteja sujeito a um potencial efetivo, chamado potencial autoconsistente, que considera as interações com os outros elétrons através de uma média. Assim, as interações específicas entre cada par de elétrons fica perdida. A diferença entre a energia exata do sistema e a energia de Hartree-Fock é chamada de energia de correlação eletrônica. Em sistemas que a correlação eletrônica exerce um papel

preponderante, a sua exclusão dos cálculos pode levar a resultados irreais. Outra limitação do método Hartree-Fock é a utilização de um conjunto de funções de base finito para descrever os orbitais moleculares. Quanto maior for o conjunto de funções de base melhor será descrito o orbital molecular. Entretanto, a utilização de um maior conjunto de funções de base implica em um maior custo computacional associado.

Métodos Semiempíricos

Em vista de diminuir o custo computacional, principalmente para o tratamento de sistemas com centenas de átomos, os métodos semiempíricos podem ser mais adequados. O nome semiempírico foi utilizado pela primeira vez em 1931 por Michael Polanyi e Henry Eyring e vem de suas tentativas de misturar a teoria com resultados experimentais para obtenção da estrutura eletrônica. Esse método contrasta com abordagens baseadas em primeiros princípios, ou *ab-initio*, que não levam em consideração nenhum resultado experimental.

Os métodos semiempíricos de estrutura eletrônica mais modernos foram estruturados para tratar sistemas com muitos átomos e também para obter propriedades que demandam grande esforço computacional, como propriedades termodinâmicas e cinéticas. Grande parte dos métodos semiempíricos utilizam parâmetros obtidos por ajuste numérico ou derivados de resultados experimentais para resolver de forma factível as equações de Hartree-Fock-Roothaan. Um dos primeiros métodos criados, conhecido como ZDO “*Zero differential Overlap*” [189,190], considera como sendo nulo o produto de dois orbitais atômicos diferentes, fazendo com que a matriz de sobreposição $S_{\mu\nu}$ se torne uma matriz identidade, simplificando bastante as equações de Hartree-Fock-Roothaan. Com o surgimento de muitos outros métodos e sucessivos testes de confiabilidade, a utilização dos métodos semiempíricos se consolidou tornando-se uma ferramenta poderosa da Química Quântica. Mais detalhes do que foi discutido até esse ponto podem ser encontrados nas referências [191,192].

Teoria do Funcional da Densidade

A densidade eletrônica há muito tempo vem sendo usada e aperfeiçoada na descrição de sistemas eletrônicos por diversos cientistas importantes como Drude, Sommerfeld, Thomas, Fermi e Dirac. Entretanto, o seu uso foi rigorosamente legitimado a partir de dois teoremas de

Hohenberg e Kohn (1964) [59], que formam a base do formalismo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT). O nome funcional vem do fato da densidade eletrônica ser uma função da posição eletrônica. Portanto, uma função de uma outra função, que é denominada de funcional. Para obtenção da estrutura eletrônica de um sistema de átomos, a vantagem de tratar o problema em função da densidade eletrônica em vez da função de onda é o número de variáveis para a sua descrição. Enquanto a função de onda para N elétrons possui $3N$ variáveis (se não considerarmos o spin), a densidade eletrônica é uma função real de 3 variáveis [57].

Antes de passar para os teoremas de Hohenberg e Kohn vamos reescrever o potencial externo devido aos núcleos e sentido pelos elétrons, visto no Hamiltoniano da equação B.2, na forma:

$$V_{ne} = - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} = \sum_{i=1}^N v(\mathbf{r}_i), \quad (B.17)$$

e, a partir daqui, chamaremos a energia cinética eletrônica de T_e e a energia de interação elétron-elétron de V_{ee} . Agora podemos escrever de forma abreviada o Hamiltoniano eletrônico $H_{ele} = T_e + V_{ee} + V_{ne}$. Também vamos definir a densidade eletrônica da forma:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\psi_i(\mathbf{r})|^2 = \langle \psi | \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) | \psi \rangle. \quad (B.18)$$

Passaremos agora aos teoremas de Hohenberg e Kohn.

Primeiro Teorema: “A densidade do estado fundamental de um sistema eletrônico $\rho(\mathbf{r})$ sob a ação de um potencial externo $v(\mathbf{r})$ determina este potencial de forma unívoca”

Este teorema nos fala da unicidade entre $\rho(\mathbf{r})$ e $v(\mathbf{r})$ e sua prova foi feita por redução ao absurdo (do latim - “*reductio ad absurdum*”), uma forma de argumento que consiste em demonstrar que uma proposição é verdadeira porque o contrário resulta num absurdo. Nesse caso, o contrário que resulta num absurdo seria considerar que dois potenciais distintos, por exemplo, $v(\mathbf{r})$ e $v'(\mathbf{r})$ levam a mesma densidade eletrônica $\rho(\mathbf{r})$. É com essa consideração que começamos a prova do teorema. Também vamos considerar que tenhamos $|\psi\rangle$ como autofunção de H_{ele} (equação B.19) com autovalor E e $|\psi'\rangle$ autofunção de

H'_{ele} (equação B.20) com autovalor E' .

$$H_{ele} = T_e + V_{ee} + V_{ne} \quad (B.19)$$

$$H'_{ele} = T_e + V_{ee} + V'_{ne} . \quad (B.20)$$

Pelo teorema variacional temos que:

$$E = \langle \psi | H_{ele} | \psi \rangle < \langle \psi' | H_{ele} | \psi' \rangle \quad (B.21)$$

e

$$E' = \langle \psi' | H'_{ele} | \psi' \rangle < \langle \psi | H'_{ele} | \psi \rangle \quad (B.22)$$

que podem ser escritos como:

$$E = \langle \psi | H_{ele} | \psi \rangle < \langle \psi' | H'_{ele} | \psi' \rangle + \langle \psi | V_{ne} - V'_{ne} | \psi \rangle \quad (B.23)$$

e

$$E' = \langle \psi' | H'_{ele} | \psi' \rangle < \langle \psi | H_{ele} | \psi \rangle + \langle \psi | V'_{ne} - V_{ne} | \psi \rangle \quad (B.24)$$

lembrando das equações B.17 e B.18 podemos obter o seguinte resultado [57]:

$$\langle \psi | V_{ne} | \psi \rangle = \int \rho(r) v(r) d^3 r \quad (B.25)$$

e assim reescrever as equações B.23 e B.24 da forma:

$$E < E' + \int \rho(r) [v(r) - v'(r)] d^3 r \quad (B.26)$$

e

$$E' < E + \int \rho(r) [v'(r) - v(r)] d^3 r . \quad (B.27)$$

Estas duas equações nos leva ao absurdo que é $E + E' < E' + E$. Como assumimos a mesma densidade eletrônica para potenciais diferentes obtivemos o absurdo. Essa prova foi feita considerando apenas estados não degenerados, porém, pode ser estendida para sistemas degenerados.

Segundo Teorema: “*Havendo qualquer aproximação da densidade eletrônica, $\rho(\mathbf{r})$, a energia total será sempre maior ou igual a energia do estado fundamental*”.

O funcional que representa a energia do estado fundamental de um sistema eletrônico é dado por:

$$E_o = E_v[\rho] = F[\rho] + \int \rho(r) v(r) d^3 r \quad (B.28)$$

onde $F[\rho] = \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle$ é um funcional universal válido para qualquer sistema coulombiano e o segundo termo da equação depende do sistema em questão. Considerando uma aproximação da densidade eletrônica, $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, de acordo com o princípio variacional pode-se provar o segundo teorema, da forma:

$$E_v[\rho] \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (B.29)$$

Dando continuidade na Teoria do Funcional da Densidade, os primeiros a proporem uma estratégia para o cálculo de $E_v[\rho]$ foram Kohn e Sham em 1965 [60]. Movidos pelo fato das interações coulombianas serem de longo alcance, o primeiro passo dado por eles foi na decomposição de $F[\rho]$ da forma:

$$F[\rho] = \langle \psi | T_e + V_{ee} | \psi \rangle = T_o[\rho] + V_o[\rho] + E_{ex}[\rho] \quad (B.30)$$

onde $T_o[\rho]$ e $V_o[\rho]$ representam a energia cinética e a interação coulombiana de um sistema de elétrons que não interagem e $E_{ex}[\rho]$ representa não só o termo de interação elétron-elétron não-clássico (troca e correlação) mas também a parte que contém a correção da energia cinética desse sistema. Portanto, o Hamiltoniano de Kohn-Sham possuirá um termo dos elétrons que não interagem somada a um potencial local efetivo, chamado de potencial efetivo de Kohn-Sham v^{KS} , e suas expressões são dadas por:

$$H^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + v^{KS}(\mathbf{r}) \quad (B.31)$$

e

$$v^{KS} = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(r_1)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_1|} d^3 \mathbf{r}_1 + v_{xc}(\mathbf{r}), \quad (B.32)$$

em que v_{xc} é o potencial de troca e correlação, dado por:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}. \quad (B.33)$$

O potencial efetivo de Kohn-Sham é obtido minimizando-se a energia $E_v[\rho]$, através do método variacional em conjunto com os multiplicadores de Lagrange. Após escrever a equação de Schrödinger utilizando o Hamiltoniano de Kohn-Sham, a solução será obtida através de um cálculo autoconsistente de forma similar ao método Hartree-Fock.

Um detalhe muito importante no método autoconsistente de Kohn-Sham é que para obter v^{KS} é preciso ter em mãos o funcional de troca e correlação $E_{ex}[\rho]$ que não é nada simples e nem mesmo conhecido. Baseando-se na teoria do gás de elétrons homogêneo a Aproximação de Densidade Local (LDA do inglês “*Local Density Approximation*”) busca derivar uma forma para o funcional de troca e correlação, que é escrito da forma:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^h(\rho(\mathbf{r})) d^3 r, \quad (B.34)$$

onde ϵ_{xc}^h é a energia de troca e correlação de um elétron de um gás de elétrons homogêneo de densidade $\rho(\mathbf{r})$. Para facilitar nos cálculos o termo ϵ_{xc}^h é separado num termo de troca, ϵ_x , que no caso do gás de elétrons é obtido facilmente e num termo de correlação, ϵ_c , que é complexo e não pode ser determinado exatamente. Tratando-se de densidades eletrônicas não uniformes, a aproximação LDA passa a fornecer maus resultados para a energia.

Um refinamento da LDA é a Aproximação de Gradiente Generalizado (GGA, do inglês, “*Generalized Gradient Approximation*”) que expressa o funcional de troca e correlação em termos do gradiente da densidade de carga total, na forma:

$$E_{ex}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(\mathbf{r}), \nabla \rho(\mathbf{r})) d^3 r. \quad (B.35)$$

Existem várias propostas para o funcional GGA, mas atualmente os funcionais mais utilizados são misturas de vários tipos e são conhecidos como funcionais híbridos, chegando a

misturar uma fração da energia de troca obtida pelo método Hartree-Fock e também parâmetros experimentais, constituindo uma forma semiempírica de tratar o problema.

No tratamento de sistemas dinâmicos a DFT foi estendida por Runge e Gross [61] através da complementação dos teoremas Hohenberg e Kohn, dando origem ao cálculo TD-DFT (do inglês “*Time Dependent Density Functional Theory*”), que é uma ferramenta muito importante para obtenção de estados excitados de moléculas e também dos espectros de absorção e emissão.

Devido a grande contribuição de Walter Kohn para o desenvolvimento da DFT, ele foi laureado com o Prêmio Nobel de Química de 1998, juntamente com Pople, que contribuiu bastante para o desenvolvimento de métodos computacionais de química quântica.

Métodos teóricos de solvatação

Simular a interação entre solvente e soluto é uma tarefa que exige um custo computacional muito grande caso seja feita de forma explícita, ou seja, considerando que cada uma das diversas moléculas de solvente seja colocada para interagir com o soluto. Uma forma encontrada para minimizar o custo computacional foi tratar o solvente de forma implícita, ou seja, como um meio contínuo e polarizável que permeia o soluto. A ideia de tratar o solvente como um meio contínuo e polarizável surgiu com Born em 1920 [193]. Born propôs tratar o soluto como uma esfera (ou elipsoide) imersa em um meio dielétrico polarizável e considerar a interação entre eles através da carga líquida. As considerações do modelo implicam que a interação dependerá da escolha do raio da esfera para o soluto e também não haverá interação com o meio dielétrico caso o soluto não possua carga líquida. Em 1936, Lars Onsager modificou o modelo de Born e passou a considerar o momento de dipolo do soluto em vez de sua carga líquida, proporcionando uma grande melhora no tratamento desses sistemas. Entretanto, solutos que não possuam momento de dipolo não irão interagir com o meio dielétrico polarizável e solutos sem simetria esférica não serão bem modelados [194].

Utilizando-se das ideias anteriores surgiram métodos mais modernos como o PCM (do inglês “*Polarizable Continuum Model*”). Uma das principais modificações feitas foi considerar uma esfera para cada átomo que podem sobrepor em vez de considerar uma única esfera para toda a molécula do soluto. Essa modificação tornou a geometria final da molécula simulada muito mais compatível com sua geometria real. Mais detalhes sobre o método PCM podem ser encontrados na referência [195].

Algumas das propriedades nas quais o solvente pode influenciar no soluto são a energia do estado fundamental, barreiras de energia rotacionais, estabilidade e orientação molecular. Estas propriedades estão diretamente relacionadas, por exemplo, com o espectro de absorção e emissão da molécula.

Apêndice C - Artigos Publicados

Discutidos nesta Tese

O. D. Lourenco, L. Benatto, C. F. N. Marchiori, H. C. Avila, N. A. D. Yamamoto, C. K. Oliveira, M. G. E. Da Luz, M. Cremona, M. Koehler, L. S. Roman, Conformational Change on a Bithiophene-Based Copolymer Induced by Additive Treatment: Application in Organic Photovoltaics, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 16035-16044. doi:10.1021/acs.jpcc.7b05427.

L. Benatto, C. F. N. Marchiori, M. G. E. da Luz, M. Koehler, Electronic and Structural Properties of Fluorene-Thiophene Copolymers as Function of the Composition Ratio Between the Moieties: a Theoretical Study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 20447-20458. doi:10.1039/C8CP02622J.

Não discutido nesta Tese

L. Cristina Wouk de Menezes, Y. Jin, L. Benatto, C. Wang, M. Koehler, F. Zhang, L. Stolz Roman, Charge Transfer Dynamics and Device Performance of Environmentally Friendly Processed Non-Fullerene Organic Solar Cells, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 4776-4785. doi:10.1021/acsaem.8b00884.

REFERÊNCIAS

- [1] N.L. Panwar, S.C. Kaushik, S. Kothari, Role of renewable energy sources in environmental protection: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 15 (2011) 1513–1524.
- [2] O. Ellabban, H. Abu-Rub, F. Blaabjerg, Renewable energy resources: Current status, future prospects and their enabling technology, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 39 (2014) 748–764.
- [3] S. Günes, H. Neugebauer, N.S. Sariciftci, Conjugated polymer-based organic solar cells, *Chem. Rev.* 107 (2007) 1324–1338.
- [4] L. Verheyen, P. Leysen, M.P. Van Den Eede, W. Ceunen, T. Hardeman, G. Koeckelberghs, Advances in the controlled polymerization of conjugated polymers, *Polym. (United Kingdom)*. 108 (2017) 521–546.
- [5] A.C. Grimsdale, K.L. Chan, R.E. Martin, P.G. Jokisz, A.B. Holmes, Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices Synthesis of Light-Emitting Conjugated Polymers for Applications in Electroluminescent Devices, *Chem. Rev.* 109 (2009) 897–1091.
- [6] M. Pfeiffer, K. Leo, X. Zhou, J.S. Huang, M. Hofmann, A. Werner, J. Blochwitz-Nimoth, Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes, *Org. Electron.* 4 (2003) 89–103.
- [7] Z.S. Kim, S.C. Lim, S.H. Kim, Y.S. Yang, D.H. Hwang, Biotin-functionalized semiconducting polymer in an organic field effect transistor and application as a biosensor, *Sensors (Switzerland)*. 12 (2012) 11238–11248.
- [8] A. Facchetti, Semiconductors for organic transistors, *Mater. Res.* 10 (2007) 28–37.
- [9] J. Zhao, Y. Li, G. Yang, K. Jiang, H. Lin, H. Ade, W. Ma, H. Yan, Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents, *Nat. Energy.* 1 (2016) 15027–15034.
- [10] H. Zhou, L. Yang, W. You, Rational Design of High Performance Conjugated Polymers for Organic Solar Cells, *Macromolecules.* 45 (2012) 607–632.
- [11] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E.J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, Electrical conductivity in doped polyacetylene, *Phys. Rev. Lett.* 39 (1977) 1098–1101.
- [12] L.J.A. Koster, Device physics of donor/acceptor-blend solar cells, PhD thesis, 2007.
- [13] A.J. Campbell, D.D.C. Bradley, D.G. Lidzey, Space-charge limited conduction with traps in poly(phenylene vinylene) light emitting diodes, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 6326–6342.
- [14] J. Frenkel, On the transformation of light into heat in solids., *Phys. Rev.* 37 (1931) 17–44.

- [15] S. Few, J.M. Frost, J. Nelson, Models of charge pair generation in organic solar cells, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 2311–2325.
- [16] N.A. Ran, S. Roland, J.A. Love, V. Savikhin, C.J. Takacs, Y.T. Fu, H. Li, V. Coropceanu, X. Liu, J.L. Brédas, G.C. Bazan, M.F. Toney, Di. Neher, T.Q. Nguyen, Impact of interfacial molecular orientation on radiative recombination and charge generation efficiency, *Nat. Commun.* 8 (2017) 1–9.
- [17] G.R. Hutchison, M.A. Ratner, T.J. Marks, Hopping transport in conductive heterocyclic oligomers: Reorganization energies and substituent effects, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 2339–2350.
- [18] L. Wang, G. Nan, X. Yang, Q. Peng, Q. Li, Z. Shuai, Computational methods for design of organic materials with high charge mobility, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 423–434.
- [19] F. Huang, H.-L. Yip, Y. Cao, *Polymer Photovoltaics Materials, Physics, and Device Engineering*, RSC Polymer Chemistry Series No. 17, 2015.
- [20] L. Cristina Wouk de Menezes, Y. Jin, L. Benatto, C. Wang, M. Koehler, F. Zhang, L. Stolz Roman, Charge Transfer Dynamics and Device Performance of Environmentally Friendly Processed Non-Fullerene Organic Solar Cells, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 4776–4785.
- [21] M. Reyes-Reyes, K. Kim, D.L. Carroll, High-efficiency photovoltaic devices based on annealed poly(3-hexylthiophene) and 1-(3-methoxycarbonyl)-propyl-1- phenyl- (6,6) C61 blends, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 083506–083509.
- [22] C.F.N. Marchiori, N.A.D. Yamamoto, C.F. Matos, J. Kujala, A.G. Macedo, F. Tuomisto, A.J.G. Zarbin, M. Koehler, L.S. Roman, Annealing effect on donor-acceptor interface and its impact on the performance of organic photovoltaic devices based on PSiF-DBT copolymer and C60, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 133301.
- [23] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S.T. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, L. Yu, For the bright future-bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%, *Adv. Mater.* 22 (2010) 135–138.
- [24] C. Liu, X. Hu, C. Zhong, M. Huang, K. Wang, Z. Zhang, X. Gong, Y. Cao, A.J. Heeger, The influence of binary processing additives on the performance of polymer solar cells, *Nanoscale.* 6 (2014) 14297–14304.
- [25] W. Ma, C. Yang, X. Gong, K. Lee, A.J. Heeger, Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control of the interpenetrating network morphology, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1617–1622.
- [26] Z. Wu, W. Wang, Y. Cao, J. He, Q. Luo, A beyond near-infrared response in a wide-bandgap ZnO/ZnSe coaxial nanowire solar cell by pseudomorphic layers, *J. Mater. Chem. A Mater. Energy Sustain.* 2 (2014) 14571–14576.

- [27] A. Donat-bouillud, I. Le, Y. Tao, M.D. Iorio, S. Beaupre, P. Blondin, M. Ranger, J. Bouchard, M. Leclerc, Light-Emitting Diodes from Fluorene-Based π -Conjugated Polymers, *Chem. Mater.* 12 (2000) 1931–1936.
- [28] P.A. Levermore, R. Jin, X. Wang, J.C. De Mello, D.D.C. Bradley, Organic light-emitting diodes based on poly(9,9-dioctylfluorene-co-bithiophene) (F8T2), *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 950–957.
- [29] H. Sirringhaus, Device physics of solution-processed organic field-effect transistors, *Adv. Mater.* 17 (2005) 2411–2425.
- [30] J. Huang, C. Yang, Z. Ho, D. Kekuda, M. Wu, F. Chien, P. Chen, C. Chu, K. Ho, Annealing effect of polymer bulk heterojunction solar cells based on polyfluorene and fullerene blend, *Org. Electron.* 10 (2009) 27–33.
- [31] A. Suzuki, S. Ogahara, T. Akiyama, T. Oku, Fabrication and Characterization of Bulk Heterojunction Solar Cells Based on Liquid-Crystal Semiconductive Polymer, *Energy Power Eng.* 04 (2012) 459–464.
- [32] N.A.D. Yamamoto, A.G. MacEdo, L.S. Roman, Thickness effect on F8T2/C 60 bilayer photovoltaic devices, *J. Nanotechnol.* 2012 (2012) 1–5.
- [33] N. Leclerc, P. Chávez, O.A. Ibraikulov, T. Heiser, P. Lévêque, Impact of backbone fluorination on π -conjugated polymers in organic photovoltaic devices: A review, *Polymers (Basel)*. 8 (2016) 11–38.
- [34] M. Zhang, X. Guo, S. Zhang, J. Hou, Synergistic effect of fluorination on molecular energy level modulation in highly efficient photovoltaic polymers, *Adv. Mater.* 26 (2014) 1118–1123.
- [35] H.J. Son, B. Carsten, I.H. Jung, L. Yu, Overcoming efficiency challenges in organic solar cells: rational development of conjugated polymers, *Energy Environ. Sci.* 5 (2012) 8158–8170.
- [36] D.M. Stoltzfus, J.E. Donaghey, A. Armin, P.E. Shaw, P.L. Burn, P. Meredith, Charge Generation Pathways in Organic Solar Cells: Assessing the Contribution from the Electron Acceptor, *Chem. Rev.* 116 (2016) 12920–12955.
- [37] S.D. Dimitrov, A.A. Bakulin, C.B. Nielsen, B.C. Schroeder, J. Du, H. Bronstein, I. McCulloch, R.H. Friend, J.R. Durrant, On the energetic dependence of charge separation in low-band-gap polymer/fullerene blends, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 18189–18192.
- [38] H. Lin, S. Chen, Z. Li, J.Y.L. Lai, G. Yang, T. McAfee, K. Jiang, Y. Li, Y. Liu, H. Hu, J. Zhao, W. Ma, H. Ade, H. Yan, High-Performance Non-Fullerene Polymer Solar Cells Based on a Pair of Donor-Acceptor Materials with Complementary Absorption Properties, *Adv. Mater.* 27 (2015) 7299–7304.
- [39] C.M. Proctor, M. Kuik, T.-Q. Nguyen, Charge carrier recombination in organic solar

- cells, *Prog. Polym. Sci.* 38 (2013) 1941–1960.
- [40] R.D. Pensack, K.M. Banyas, L.W. Barbour, M. Hegadorn, J.B. Asbury, Ultrafast vibrational spectroscopy of charge-carrier dynamics in organic photovoltaic materials, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 2575–2591.
- [41] W. Cai, X. Gong, Y. Cao, Polymer solar cells: Recent development and possible routes for improvement in the performance, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 94 (2010) 114–127.
- [42] T.M. Clarke, J.R. Durrant, Charge Photogeneration in Organic Solar Cells, *Chem. Rev.* 110 (2010) 6736–6767.
- [43] L. Lu, T. Zheng, Q. Wu, A.M. Schneider, D. Zhao, L. Yu, Recent Advances in Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells, *Chem. Rev.* 115 (2015) 12666–12731.
- [44] Z. He, B. Xiao, F. Liu, H. Wu, Y. Yang, S. Xiao, C. Wang, T.P. Russell, Y. Cao, Single-junction polymer solar cells with high efficiency and photovoltage, *Nat. Photonics.* 9 (2015) 174–179.
- [45] W. Chen, Q. Zhang, Recent progress in non-fullerene small molecule acceptors in organic solar cells (OSCs), *J. Mater. Chem. C.* 5 (2017) 1275–1302.
- [46] Y. Lin, J. Wang, Z.-G. Zhang, H. Bai, Y. Li, D. Zhu, X. Zhan, An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells, *Adv. Mater.* 27 (2015) 1170–1174.
- [47] W. Wang, B. Zhao, Z. Cong, Y. Xie, H. Wu, Q. Liang, S. Liu, F. Liu, C. Gao, H. Wu, Y. Cao, Non-Fullerene Polymer Solar Cells Based on A Main-Chain Twisted Low Bandgap Acceptor with Power Conversion Efficiency of 13 . 2 %, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 1499–1507.
- [48] W. Zhao, S. Li, H. Yao, S. Zhang, Y. Zhang, B. Yang, J. Hou, Molecular Optimization Enables over 13% Efficiency in Organic Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 7148–7151.
- [49] S. Zhang, Y. Qin, J. Zhu, J. Hou, Over 14% Efficiency in Polymer Solar Cells Enabled by a Chlorinated Polymer Donor, *Adv. Mater.* 30 (2018) 1–7.
- [50] S. Li, W. Liu, C.-Z. Li, M. Shi, H. Chen, Efficient Organic Solar Cells with Non-Fullerene Acceptors, *Small.* 13 (2017) 1701120.
- [51] J. Liu, S. Chen, D. Qian, B. Gautam, G. Yang, J. Zhao, J. Bergqvist, F. Zhang, W. Ma, H. Ade, O. Inganäs, K. Gundogdu, F. Gao, H. Yan, Fast charge separation in a non-fullerene organic solar cell with a small driving force, *Nat. Energy.* 1 (2016) 1–7.
- [52] X. Zhang, X. Zuo, S. Xie, J. Yuan, H. Zhou, Y. Zhang, Understanding charge transport and recombination losses in high performance polymer solar cells with non-fullerene acceptors, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 17230–17239.
- [53] S. Holliday, R.S. Ashraf, A. Wadsworth, D. Baran, S.A. Yousaf, C.B. Nielsen, C.H. Tan,

- S.D. Dimitrov, Z. Shang, N. Gasparini, M. Alamoudi, F. Laquai, C.J. Brabec, A. Salleo, J.R. Durrant, I. McCulloch, High-efficiency and air-stable P3HT-based polymer solar cells with a new non-fullerene acceptor, *Nat. Commun.* 7 (2016) 1–11.
- [54] P. Cheng, G. Li, X. Zhan, Y. Yang, Next-generation organic photovoltaics based on non-fullerene acceptors, *Nat. Photonics.* 12 (2018) 131–142.
- [55] J. Zhang, H.S. Tan, X. Guo, A. Facchetti, H. Yan, Material insights and challenges for non-fullerene organic solar cells based on small molecular acceptors, *Nat. Energy.* 3 (2018) 720–731.
- [56] C.F. do N. Marchiori, Modificações em heterojunções doador/aceitador para o aumento da eficiência de dispositivos fotovoltaicos orgânicos, Tese Doutorado. (2016).
- [57] J.D.M. Vianna, A. Fazzio, S. Canuto, Teoria Quântica de Moléculas e Sólidos: Simulação Computacional, Livraria da Física, 2004.
- [58] N.H. Morgon, K. Coutinho, Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular. Livraria da Física, 2007.
- [59] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864.
- [60] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [61] E. Runge, E.K.U. Gross, Density-functional theory for time-dependent systems, *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984) 997–1000.
- [62] G.E. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, T. Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, J.C. et al. Kudin, K. N.; Burant, Gaussian 03, Revis. C.02; Gaussian, Inc. Wallingford, CT. (2004).
- [63] J.R. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, et al. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, GAUSSIAN 09, Gaussian, Inc., Wallingford, CT. (2009).
- [64] P. Cheng, Y. Lin, N.K. Zawacka, T.R. Andersen, W. Liu, E. Bundgaard, M. Jørgensen, H. Chen, F.C. Krebs, X. Zhan, Comparison of additive amount used in spin-coated and roll-coated organic solar cells, *J. Mater. Chem. A.* 2 (2014) 19542–19549.
- [65] O.D. Lourenco, L. Benatto, C.F.N. Marchiori, H.C. Avila, N.A.D. Yamamoto, C.K. Oliveira, M.G.E. Da Luz, M. Cremona, M. Koehler, L.S. Roman, Conformational Change on a Bithiophene-Based Copolymer Induced by Additive Treatment: Application in Organic Photovoltaics, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 16035–16044.
- [66] J.J.P. Stewart, Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications, *J. Comput. Chem.* 10 (1989) 221–264.
- [67] S. Yang, P. Olishevski, M. Kertesz, Bandgap calculations for conjugated polymers, *Synth. Met.* 141 (2004) 171–177.

- [68] O. Werzer, R. Resel, B. Chernev, H. Plank, M.M. Rothmann, P. Strohriegl, G. Trimmel, A. Rapallo, W. Porzio, Crystallographic structure and morphology of bithiophene-fluorene polymer nanocrystals, *Polymer (Guildf)*. 52 (2011) 3368–3373.
- [69] Y. Garcia-Basabe, C.F.N. Marchiori, B.G.A.L. Borges, N.A.D. Yamamoto, A.G. Macedo, M. Koehler, L.S. Roman, M.L.M. Rocco, Electronic structure, molecular orientation, charge transfer dynamics and solar cells performance in donor/acceptor copolymers and fullerene: Experimental and theoretical approaches, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 134901–134908.
- [70] J. Wolf, F. Cruciani, A. El Labban, P.M. Beaujuge, Wide Band-Gap 3,4-Difluorothiophene-Based Polymer with 7% Solar Cell Efficiency: An Alternative to P3HT, *Chem. Mater.* 27 (2015) 4184–4187.
- [71] Z. Fei, M. Shahid, N. Yaacobi-Gross, S. Rossbauer, H. Zhong, S.E. Watkins, T.D. Anthopoulos, M. Heeney, Thiophene fluorination to enhance photovoltaic performance in low band gap donor-acceptor polymers, *Chem. Commun. (Camb)*. 48 (2012) 11130–11132.
- [72] C.D. Canestraro, P.C. Rodrigues, C.F.N. Marchiori, C.B. Schneider, L. Akcelrud, M. Koehler, L.S. Roman, The role of the double peaked absorption spectrum in the efficiency of solar cells based on donor-acceptor-donor copolymers, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 95 (2011) 2287–2294.
- [73] P.K. Nayak, N. Periasamy, Calculation of electron affinity, ionization potential, transport gap, optical band gap and exciton binding energy of organic solids using “solvation” model and DFT, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 10 (2009) 1396–1400.
- [74] P.E. Schwenn, P.L. Burn, B.J. Powell, Calculation of solid state molecular ionisation energies and electron affinities for organic semiconductors, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 12 (2011) 394–403.
- [75] S. Kraner, G. Prampolini, G. Cuniberti, Exciton Binding Energy in Molecular Triads, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 17088–17095.
- [76] E. Talebian, M. Talebian, A general review on the derivation of Clausius-Mossotti relation, *Optik (Stuttg)*. 124 (2013) 2324–2326.
- [77] A.L.T. Khan, P. Sreearunothai, L.M. Herz, M.J. Banach, A. Köhler, Morphology-dependent energy transfer within polyfluorene thin films, *Phys. Rev. B*. 69 (2004) 1–8.
- [78] E.F. Palermo, A.J. McNeil, Impact of copolymer sequence on solid-state properties for random, gradient and block copolymers containing thiophene and selenophene, *Macromolecules*. 45 (2012) 5948–5955.
- [79] T. Hardeman, G. Koeckelberghs, The Synthesis of Poly(thiophene-co-fluorene) Gradient Copolymers, *Macromolecules*. 48 (2015) 6987–6993.

- [80] A. Saeki, T. Fukumatsu, S. Seki, Intramolecular Charge Carrier Mobility in Fluorene-Thiophene Copolymer Films Studied by Microwave Conductivity, *Macromolecules*. 44 (2011) 3416–3424.
- [81] M.M. Szumilo, E.H. Gann, C.R. McNeill, V. Lemaur, Y. Oliver, L. Thomsen, Y. Vaynzof, M. Sommer, H. Sirringhaus, Structure influence on charge transport in naphthalenediimide-thiophene copolymers, *Chem. Mater.* 26 (2014) 6796–6804.
- [82] B. Kan, M. Li, Q. Zhang, F. Liu, X. Wan, Y. Wang, W. Ni, G. Long, X. Yang, H. Feng, Y. Zuo, M. Zhang, F. Huang, Y. Cao, T.P. Russell, Y. Chen, A series of simple oligomer-like small molecules based on oligothiophenes for solution-processed solar cells with high efficiency, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 3886–3893.
- [83] X. Wang, G. He, Y. Li, Z. Kuang, Q. Guo, J.L. Wang, J. Pei, A. Xia, Odd-Even Effect of Thiophene Chain Lengths on Excited State Properties in Oligo(thienyl ethynylene)-Cored Chromophores, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 7659–7666.
- [84] B.S. Rolczynski, J.M. Szarko, H.J. Son, Y. Liang, L. Yu, L.X. Chen, Ultrafast intramolecular exciton splitting dynamics in isolated low-band-gap polymers and their implications in photovoltaic materials design, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 4142–4152.
- [85] B. Carsten, J.M. Szarko, L. Lu, H.J. Son, F. He, Y.Y. Botros, L.X. Chen, L. Yu, Mediating solar cell performance by controlling the internal dipole change in organic photovoltaic polymers, *Macromolecules*. 45 (2012) 6390–6395.
- [86] T. Xu, L. Lu, T. Zheng, J.M. Szarko, A. Schneider, L.X. Chen, L. Yu, Tuning the polarizability in donor polymers with a thiophenesaccharin unit for organic photovoltaic applications, *Adv. Funct. Mater.* 24 (2014) 3432–3437.
- [87] A. Facchetti, M.H. Yoon, C.L. Stern, G.R. Hutchison, M.A. Ratner, T.J. Marks, Building blocks for N-type molecular and polymeric electronics. Perfluoroalkyl- versus alkyl-functionalized oligothiophenes (n Ts; $n = 2-6$). Systematic synthesis, spectroscopy, electrochemistry, and solid-state organization, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 13480–13501.
- [88] L. Benatto, C.F.N. Marchiori, M.G.E. da Luz, M. Koehler, Electronic and structural properties of fluorene–thiophene copolymers as function of the composition ratio between the moieties: a theoretical study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 20 (2018) 20447–20458.
- [89] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *J. Chem. Phys.* 98 (1993) 5648–5652.
- [90] S. Few, J.M. Frost, J. Kirkpatrick, J. Nelson, Influence of chemical structure on the charge transfer state spectrum of a polymer:fullerene complex, *J. Phys. Chem. C*. 118 (2014) 8253–8261.
- [91] Y. Yi, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, A comparative theoretical study of exciton-

- dissociation and charge-recombination processes in oligothiophene/fullerene and oligothiophene/peryleneimide complexes for organic solar cells, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 1479–1486.
- [92] G. Lanzani, M. Nisoli, S. De Silvestri, R. Tubino, Femtosecond vibrational and torsional energy redistribution in photoexcited oligothiophenes, *Chem. Phys. Lett.* 251 (1996) 339–345.
- [93] J.-D. Chai, M. Head-Gordon, Long-range corrected hybrid density functionals with damped atom–atom dispersion corrections, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6615–6620.
- [94] Y. Zhao, D.G. Truhlar, The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function, *Theor. Chem. Acc.* 120 (2008) 215–241.
- [95] L. Lu, L. Yu, Understanding low bandgap polymer PTB7 and optimizing polymer solar cells based on IT, *Adv. Mater.* 26 (2014) 4413–4430.
- [96] J.W. Lee, Y.S. Choi, W.H. Jo, Diketopyrrolopyrrole-based small molecules with simple structure for high VOC organic photovoltaics, *Org. Electron.* 13 (2012) 3060–3066.
- [97] H. Meng, J. Zheng, A.J. Lovinger, B. Wang, P.G. Van Patten, Z. Bao, Oligofluorene–Thiophene Derivatives as High-Performance Semiconductors for Organic Thin Film Transistors, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1778–1787.
- [98] L. Yang, J.K. Feng, A.M. Ren, Theoretical studies on the electronic and optical properties of two thiophene-fluorene based π -conjugated copolymers, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 10970–10981.
- [99] S.S. Zade, M. Bendikov, From Oligomers to Polymer: Convergence in the HOMO–LUMO Gaps of Conjugated Oligomers, *Org. Lett.* 8 (2006) 5243–5246.
- [100] J. Endres, I. Pelczar, B.P. Rand, A. Kahn, Determination of Energy Level Alignment within an Energy Cascade Organic Solar Cell, *Chem. Mater.* 28 (2016) 794–801.
- [101] J.-C. Lee, J.-D. Chai, S.-T. Lin, Assessment of density functional methods for exciton binding energies and related optoelectronic properties, *RSC Adv.* 5 (2015) 101370–101376.
- [102] J.-L. Bredas, Mind the gap!, *Mater. Horiz.* 1 (2014) 17–19.
- [103] W. Li, S. Albrecht, L. Yang, S. Roland, J.R. Tumbleston, T. McAfee, L. Yan, M.A. Kelly, H. Ade, D. Neher, W. You, Mobility-controlled performance of thick solar cells based on fluorinated copolymers, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 15566–15576.
- [104] H. Zhou, L. Yang, A.C. Stuart, S.C. Price, S. Liu, W. You, Development of fluorinated benzothiadiazole as a structural unit for a polymer solar cell of 7% efficiency, *Angew.*

Chemie - Int. Ed. 50 (2011) 2995–2998.

- [105] Y. Wang, S.R. Parkin, J. Gierschner, M.D. Watson, Highly fluorinated benzobisbenzothiophenes, *Org. Lett.* 10 (2008) 3307–3310.
- [106] J.H. Park, E.H. Jung, J.W. Jung, W.H. Jo, A fluorinated phenylene unit as a building block for high-performance n-type semiconducting polymer, *Adv. Mater.* 25 (2013) 2583–2588.
- [107] K. Do, Q. Saleem, M.K. Ravva, F. Cruciani, Z. Kan, J. Wolf, M.R. Hansen, P.M. Beaujuge, J.L. Brédas, Impact of Fluorine Substituents on π -Conjugated Polymer Main-Chain Conformations, Packing, and Electronic Couplings, *Adv. Mater.* 28 (2016) 8197–8205.
- [108] K. Kawashima, T. Fukuhara, Y. Suda, Y. Suzuki, T. Koganezawa, H. Yoshida, H. Ohkita, I. Osaka, K. Takimiya, Implication of Fluorine Atom on Electronic Properties, Ordering Structures, and Photovoltaic Performance in Naphthobisthiadiazole-Based Semiconducting Polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 10265–10275.
- [109] Z. Fei, P. Boufflet, S. Wood, J. Wade, J. Moriarty, E. Gann, E.L. Ratcliff, C.R. Mcneill, H. Siringhaus, J.S. Kim, M. Heeney, Influence of backbone fluorination in regioregular poly(3-alkyl-4-fluoro)thiophenes, *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 6866–6879.
- [110] A.C. Stuart, J.R. Tumbleston, H. Zhou, W. Li, S. Liu, H. Ade, W. You, Fluorine substituents reduce charge recombination and drive structure and morphology development in polymer solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 1806–1815.
- [111] J.W. Jo, S. Bae, F. Liu, T.P. Russell, W.H. Jo, Comparison of two D-A type polymers with each being fluorinated on D and A unit for high performance solar cells, *Adv. Funct. Mater.* 25 (2015) 120–125.
- [112] S. Albrecht, S. Janietz, W. Schindler, J. Frisch, J. Kurpiers, J. Kniepert, S. Inal, P. Pingel, K. Fostiropoulos, N. Koch, D. Neher, Fluorinated copolymer PCPDTBT with enhanced open-circuit voltage and reduced recombination for highly efficient polymer solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 14932–14944.
- [113] J.R. Tumbleston, B.A. Collins, L. Yang, A.C. Stuart, E. Gann, W. Ma, W. You, H. Ade, The influence of molecular orientation on organic bulk heterojunction solar cells, *Nat. Photonics.* 8 (2014) 385–391.
- [114] J.W. Jo, J.W. Jung, H.W. Wang, P. Kim, T.P. Russell, W.H. Jo, Fluorination of polythiophene derivatives for high performance organic photovoltaics, *Chem. Mater.* 26 (2014) 4214–4220.
- [115] S. Dai, F. Zhao, Q. Zhang, T.-K. Lau, T. Li, K. Liu, Q. Ling, C. Wang, X. Lu, W. You, X. Zhan, Fused Nonacyclic Electron Acceptors for Efficient Polymer Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 1336–1343.
- [116] Y. Lin, F. Zhao, Q. He, L. Huo, Y. Wu, T.C. Parker, W. Ma, Y. Sun, C. Wang, D. Zhu, A.J.

- Heeger, S.R. Marder, X. Zhan, High-Performance Electron Acceptor with Thienyl Side Chains for Organic Photovoltaics, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 4955–4961.
- [117] Q. Fan, W. Su, Y. Wang, B. Guo, Y. Jiang, X. Guo, F. Liu, T.P. Russell, M. Zhang, Y. Li, Synergistic effect of fluorination on both donor and acceptor materials for high performance non-fullerene polymer solar cells with 13.5 % efficiency, *Sci. China Chem.* 537 (2018) 531–537.
- [118] X. Liu, B. Xie, C. Duan, Z. Wang, B. Fan, K. Zhang, B. Lin, F.J.M. Colberts, W. Ma, R.A.J. Janssen, F. Huang, Y. Cao, A high dielectric constant non-fullerene acceptor for efficient bulk-heterojunction organic solar cells, *J. Mater. Chem. A* 6 (2018) 395–403.
- [119] L. Yang, J.R. Tumbleston, H. Zhou, H. Ade, W. You, Disentangling the impact of side chains and fluorine substituents of conjugated donor polymers on the performance of photovoltaic blends, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 316–326.
- [120] V. Coropceanu, J. Cornil, D. Silva, D. A. Y. Olivier, R. Silbey, J.L. Bredas, D.A. da Silva Filho, J.-L.J.-L. Brédas, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L.J.-L. Brédas, Charge transport in organic semiconductors., *Chem. Rev.* 107 (2007) 926–52.
- [121] E.F. Oliveira, F.C. Lavarda, Reorganization energy for hole and electron transfer of poly(3-hexylthiophene) derivatives, *Polym. (United Kingdom)*. 99 (2016) 105–111.
- [122] H. Oberhofer, K. Reuter, J. Blumberger, Charge Transport in Molecular Materials: An Assessment of Computational Methods, *Chem. Rev.* 117 (2017) 10319–10357.
- [123] G. García, M. Moral, A. Garzón, J.M. Granadino-Roldán, A. Navarro, M. Fernández-Gómez, Poly(arylenethynyl-thienoacenes) as candidates for organic semiconducting materials. A DFT insight, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 13 (2012) 3244–3253.
- [124] Q. Wang, P. Song, F. Ma, J. Sun, Y. Yang, Y. Li, A rigid planar low band gap polymer PTTDPP-DT-DTT for heterojunction solar cell: a study of density functional theory, *Theor. Chem. Acc.* 137 (2018) 1–14.
- [125] A. Thomas, R.K. Chitumalla, A.L. Puyad, K. V. Mohan, J. Jang, Computational studies of hole/electron transport in positional isomers of linear oligo-thienoacenes: Evaluation of internal reorganization energies using density functional theory, *Comput. Theor. Chem.* 1089 (2016) 59–67.
- [126] D.P. McMahon, A. Troisi, Evaluation of the external reorganization energy of polyacenes, *J. Phys. Chem. Lett.* 1 (2010) 941–946.
- [127] J.E. Norton, J.L. Brédas, Polarization energies in oligoacene semiconductor crystals, *J. Am. Chem. Soc.* 130 (2008) 12377–12384.
- [128] V. Coropceanu, M. Malagoli, D.A. da Silva Filho, N.E. Gruhn, T.G. Bill, J.L. Brédas, Hole- and Electron-Vibrational Couplings in Oligoacene Crystals: Intramolecular Contributions, *Phys. Rev. Lett.* 89 (2002) 275503.

- [129] E.F. Valeev, V. Coropceanu, D.A. Da Silva Filho, S. Salman, J.L. Brédas, Effect of electronic polarization on charge-transport parameters in molecular organic semiconductors, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 9882–9886.
- [130] S.I. Gorelsky, AOMix: Program for Molecular Orbital Analysis, (2015).
- [131] K. Do, Q. Saleem, M.K. Ravva, F. Cruciani, Z. Kan, J. Wolf, M.R. Hansen, P.M. Beaujuge, J.L. Brédas, SI-Impact of Fluorine Substituents on π -Conjugated Polymer Main-Chain Conformations, Packing, and Electronic Couplings, *Adv. Mater.* (2016) 8197–8205.
- [132] K. Reichenbacher, H.I. Süss, J. Hulliger, Fluorine in crystal engineering—“the little atom that could,” *Chem. Soc. Rev.* 34 (2005) 22–30.
- [133] D. Deng, Y. Zhang, J. Zhang, Z. Wang, L. Zhu, J. Fang, B. Xia, Z. Wang, K. Lu, W. Ma, Z. Wei, Fluorination-enabled optimal morphology leads to over 11% efficiency for inverted small-molecule organic solar cells, *Nat. Commun.* 7 (2016) 1–9.
- [134] Z. Zheng, N.R. Tummala, Y.T. Fu, V. Coropceanu, J.L. Brédas, Charge-Transfer States in Organic Solar Cells: Understanding the Impact of Polarization, Delocalization, and Disorder, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 9 (2017) 18095–18102.
- [135] Q.Q. Pan, S.B. Li, Y.C. Duan, Y. Wu, J. Zhang, Y. Geng, L. Zhao, Z.M. Su, Exploring what prompts ITIC to become a superior acceptor in organic solar cell by combining molecular dynamics simulation with quantum chemistry calculation, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 31227–31235.
- [136] Y. Liu, Z. Zhang, S. Feng, M. Li, L. Wu, R. Hou, X. Xu, X. Chen, Z. Bo, Exploiting Noncovalently Conformational Locking as a Design Strategy for High Performance Fused-Ring Electron Acceptor Used in Polymer Solar Cells, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 3356–3359.
- [137] H. Yao, Y. Cui, R. Yu, B. Gao, H. Zhang, J. Hou, Design, Synthesis, and Photovoltaic Characterization of a Small Molecular Acceptor with an Ultra-Narrow Band Gap, *Angew. Chemie - Int. Ed.* 56 (2017) 3045–3049.
- [138] Y. Su, S. Lan, K. Wei, Organic photovoltaics In the last ten years, the highest efficiency obtained from organic, *Mater. Today.* 15 (2012) 554–562.
- [139] Q. Wang, Y. Li, P. Song, R. Su, F. Ma, Y. Yang, Non-fullerene acceptor-based solar cells: From structural design to interface charge separation and charge transport, *Polymers (Basel).* 9 (2017) 692.
- [140] G. Han, Y. Guo, X. Song, Y. Wang, Y. Yi, Terminal π - π Stacking determines three-dimensional molecular packing and isotropic charge transport in an A- π -A electron acceptor for non-fullerene organic solar cells, *J. Mater. Chem. C.* 5 (2017) 4852–4857.
- [141] J. Blumberger, Recent Advances in the Theory and Molecular Simulation of Biological

Electron Transfer Reactions, *Chem. Rev.* 115 (2015) 11191–11238.

- [142] F. Gajdos, H. Oberhofer, M. Dupuis, J. Blumberger, On the inapplicability of electron-hopping models for the organic semiconductor phenyl-C61-butyric acid methyl ester (PCBM), *J. Phys. Chem. Lett.* 4 (2013) 1012–1017.
- [143] M.B. Upama, N.K. Elumalai, M.A. Mahmud, M. Wright, D. Wang, C. Xu, A. Uddin, Effect of annealing dependent blend morphology and dielectric properties on the performance and stability of non-fullerene organic solar cells, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 176 (2018) 109–118.
- [144] S. Chen, S.M. Lee, J. Xu, J. Lee, K. Lee, T. Hou, Y. Yang, M. Jeong, B. Lee, Y. Cho, S. Jung, J. Oh, Z.-G. Zhang, C. Zhang, M. Xiao, Y. Li, C. Yang, Ultrafast Channel II Process Induced by a 3-D Texture with Enhanced Acceptor Order Ranges for High-Performance Non-Fullerene Polymer Solar Cells, *Energy Environ. Sci.* 8 (2018) 3477–3494.
- [145] N.C. Nicolaidis, B.S. Routley, J.L. Holdsworth, W.J. Belcher, X. Zhou, P.C. Dastoor, Fullerene contribution to photocurrent generation in organic photovoltaic cells, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 7801–7805.
- [146] L.C.W. DE MENEZES, Semicondutores orgânicos processados por melhor de solventes ecológicos e halogenados com aplicação fotovoltaica, Tese de Doutorado, 2018.
- [147] D. Qian, Z. Zheng, H. Yao, W. Tress, T.R. Hopper, S. Chen, S. Li, J. Liu, S. Chen, J. Zhang, X.K. Liu, B. Gao, L. Ouyang, Y. Jin, G. Pozina, I.A. Buyanova, W.M. Chen, O. Inganäs, V. Coropceanu, J.L. Bredas, H. Yan, J. Hou, F. Zhang, A.A. Bakulin, F. Gao, Design rules for minimizing voltage losses in high-efficiency organic solar cells, *Nat. Mater.* 17 (2018) 703–709.
- [148] Y. Wang, Q. Fan, X. Guo, W. Li, B. Guo, W. Su, X. Ou, M. Zhang, High-performance nonfullerene polymer solar cells based on a fluorinated wide bandgap copolymer with a high open-circuit voltage of 1.04 v, *J. Mater. Chem. A.* 5 (2017) 22180–22185.
- [149] G. Ren, C.W. Schlenker, E. Ahmed, S. Subramaniyan, S. Olthof, A. Kahn, D.S. Ginger, S.A. Jenekhe, Photoinduced hole transfer becomes suppressed with diminished driving force in polymer-fullerene solar cells while electron transfer remains active, *Adv. Funct. Mater.* 23 (2013) 1238–1249.
- [150] A. Kuzmich, D. Padula, H. Ma, A. Troisi, Trends in the electronic and geometric structure of non-fullerene based acceptors for organic solar cells, *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 395–401.
- [151] Y. Qin, M.A. Uddin, Y. Chen, B. Jang, K. Zhao, Z. Zheng, R. Yu, T.J. Shin, H.Y. Woo, J. Hou, Highly Efficient Fullerene-Free Polymer Solar Cells Fabricated with Polythiophene Derivative, *Adv. Mater.* 28 (2016) 9416–9422.
- [152] S. Li, L. Ye, W. Zhao, S. Zhang, S. Mukherjee, H. Ade, J. Hou, Energy-Level Modulation of Small-Molecule Electron Acceptors to Achieve over 12% Efficiency in Polymer Solar

- Cells, *Adv. Mater.* 28 (2016) 9423–9429.
- [153] Y. Lin, F. Zhao, Y. Wu, K. Chen, Y. Xia, G. Li, S.K.K. Prasad, J. Zhu, L. Huo, H. Bin, Z.G. Zhang, X. Guo, M. Zhang, Y. Sun, F. Gao, Z. Wei, W. Ma, C. Wang, J. Hodgkiss, Z. Bo, O. Inganäs, Y. Li, X. Zhan, Mapping Polymer Donors toward High-Efficiency Fullerene Free Organic Solar Cells, *Adv. Mater.* 29 (2017) 1–9.
- [154] Y. Zhong, M.T. Trinh, R. Chen, G.E. Purdum, P.P. Khlyabich, M. Sezen, S. Oh, H. Zhu, B. Fowler, B. Zhang, W. Wang, C.Y. Nam, M.Y. Sfeir, C.T. Black, M.L. Steigerwald, Y.L. Loo, F. Ng, X.Y. Zhu, C. Nuckolls, Molecular helices as electron acceptors in high-performance bulk heterojunction solar cells, *Nat. Commun.* 6 (2015) 1–8.
- [155] K. Cnops, B.P. Rand, D. Cheyns, B. Verreert, M.A. Empl, P. Heremans, 8.4% Efficient Fullerene-Free Organic Solar Cells Exploiting Long-Range Exciton Energy Transfer, *Nat. Commun.* 5 (2014) 1–6.
- [156] I. Constantinou, X. Yi, N.T. Shewmon, E.D. Klump, C. Peng, S. Garakyaraghi, C.K. Lo, J.R. Reynolds, F.N. Castellano, F. So, Effect of Polymer–Fullerene Interaction on the Dielectric Properties of the Blend, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1601947–1601954.
- [157] V.D. Mihailetschi, J.K.J. Van Duren, P.W.M. Blom, J.C. Hummelen, R.A.J. Janssen, J.M. Kroon, M.T. Rispens, W.J.H. Verhees, M.M. Wienk, Electron transport in a methanofullerene, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 43–46.
- [158] Y. Liu, L. Zuo, X. Shi, A.K.-Y. Jen, D.S. Ginger, Unexpectedly Slow Yet Efficient Picosecond to Nanosecond Photoinduced Hole-Transfer Occurs in a Polymer/Nonfullerene Acceptor Organic Photovoltaic Blend, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 2396–2403.
- [159] Y. Lin, Q. He, F. Zhao, L. Huo, J. Mai, X. Lu, C.J. Su, T. Li, J. Wang, J. Zhu, Y. Sun, C. Wang, X. Zhan, A Facile Planar Fused-Ring Electron Acceptor for As-Cast Polymer Solar Cells with 8.71% Efficiency, *J. Am. Chem. Soc.* 138 (2016) 2973–2976.
- [160] K.L. Mutolo, E.I. Mayo, B.P. Rand, S.R. Forrest, M.E. Thompson, Enhanced open-circuit voltage in subphthalocyanine/C60 organic photovoltaic cells, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 8108–8109.
- [161] Y. Takao, T. Masuoka, K. Yamamoto, T. Mizutani, F. Matsumoto, K. Moriwaki, K. Hida, T. Iwai, T. Ito, T. Mizuno, T. Ohno, Synthesis and properties of novel fluorinated subnaphthalocyanines for organic photovoltaic cells, *Tetrahedron Lett.* 55 (2014) 4564–4567.
- [162] X. Xu, Z. Li, W. Zhang, X. Meng, X. Zou, D. Di Carlo Rasi, W. Ma, A. Yartsev, M.R. Andersson, R.A.J. Janssen, E. Wang, 8.0% Efficient All-Polymer Solar Cells with High Photovoltage of 1.1 V and Internal Quantum Efficiency near Unity, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1–11.
- [163] E.L. Ratcliff, J. Meyer, K.X. Steirer, N.R. Armstrong, D. Olson, A. Kahn, Energy level

- alignment in PCDTBT:PC70BM solar cells: Solution processed NiOx for improved hole collection and efficiency, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 13 (2012) 744–749.
- [164] K. Akaike, K. Kanai, H. Yoshida, J. Tsutsumi, T. Nishi, N. Sato, Y. Ouchi, K. Seki, Ultraviolet photoelectron spectroscopy and inverse photoemission spectroscopy of [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester in gas and solid phases, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 023710–023715.
- [165] X. Gong, M. Tong, Y. Xia, W. Cai, J.S. Moon, Y. Cao, G. Yu, C.-L. Shieh, B. Nilsson, A.J. Heeger, High-Detectivity Polymer Photodetectors with Spectral Response from 300 nm to 1450 nm, *Science* (80-.). 325 (2009) 1665–1667.
- [166] M. Knupfer, Exciton binding energies in organic semiconductors, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 77 (2003) 623–626.
- [167] B.Y. Han, L.M. Yu, K. Hevesi, G. Gensterblum, P. Rudolf, J.J. Pireaux, P.A. Thiry, R. Caudano, P. Lambin, A.A. Lucas, Electronic transitions and excitations in solid C70 studied by EELS and XPS C 1s satellite structures, *Phys. Rev. B.* 51 (1995) 7179–7185.
- [168] L. Zhu, Y. Yi, Z. Wei, Exciton Binding Energies of Non-Fullerene Small Molecule Acceptors: Implication for Exciton Dissociation Driving Forces in Organic Solar Cells, *J. Phys. Chem. C.* 122 (2018) 22309–22316.
- [169] C.J. Bardeen, The Structure and Dynamics of Molecular Excitons, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 65 (2014) 127–148.
- [170] L. Blancafort, A.A. Voityuk, Exciton delocalization, charge transfer, and electronic coupling for singlet excitation energy transfer between stacked nucleobases in DNA: An MS-CASPT2 study, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 095102–095110.
- [171] S.L. Smith, A.W. Chin, Ultrafast charge separation and nongeminate electron-hole recombination in organic photovoltaics, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 20305–20309.
- [172] J. Huang, M. Kertesz, Validation of intermolecular transfer integral and bandwidth calculations for organic molecular materials, *J. Chem. Phys.* 122 (2005) 234707–234716.
- [173] P. Atkins, R. Friedman, *Molecular Quantum Mechanics*, Oxford University Press, (2005).
- [174] J. Idé, D. Fazzi, M. Casalegno, S.V. Meille, G. Raos, Electron transport in crystalline PCBM-like fullerene derivatives: A comparative computational study, *J. Mater. Chem. C.* 2 (2014) 7313–7325.
- [175] H. Yang, F. Gajdos, J. Blumberger, Intermolecular Charge Transfer Parameters, Electron-Phonon Couplings, and the Validity of Polaron Hopping Models in Organic Semiconducting Crystals: Rubrene, Pentacene, and C60, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 7689–7696.
- [176] S.D. Dimitrov, J.R. Durrant, Materials design considerations for charge generation in

- organic solar cells, *Chem. Mater.* 26 (2014) 616–630.
- [177] Y. Zhang, A.K. Pandey, K. Tandy, G.K. Dutta, P.L. Burn, P. Meredith, E.B. Namdas, S. Patil, Channel II photocurrent quantification in narrow optical gap polymer-fullerene solar cells with complimentary acceptor absorption, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 0–5.
- [178] K. Tandy, G.K. Dutta, Y. Zhang, N. Venkatramaiah, M. Aljada, P.L. Burn, P. Meredith, E.B. Namdas, S. Patil, A new diketopyrrolopyrrole-based co-polymer for ambipolar field-effect transistors and solar cells, *Org. Electron. Physics, Mater. Appl.* 13 (2012) 1981–1988.
- [179] M. Ponraj, A. John, L. Meng, Revisiting electronic couplings and incoherent hopping models for electron transport in crystalline C60 at ambient temperatures, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 13846–13852.
- [180] A.A. Bakulin, A. Rao, V.G. Pavelyev, P.H.M. van Loosdrecht, M.S. Pshenichnikov, D. Niedzialek, J. Cornil, D. Beljonne, R.H. Friend, The Role of Driving Energy and Delocalized States for Charge Separation in Organic Semiconductors, *Science* (80-.). 335 (2012) 1340–1344.
- [181] B.M. Savoie, A. Rao, A.A. Bakulin, S. Gelinas, B. Movaghar, R.H. Friend, T.J. Marks, M.A. Ratner, Unequal partnership: Asymmetric roles of polymeric donor and fullerene acceptor in generating free charge, *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 2876–2884.
- [182] S. Joseph, M.K. Ravva, J.L. Bredas, Charge-Transfer Dynamics in the Lowest Excited State of a Pentacene-Fullerene Complex: Implications for Organic Solar Cells, *J. Phys. Chem. Lett.* 8 (2017) 5171–5176.
- [183] N.A.D. Yamamoto, Células Solares Orgânicas Baseadas nas Estruturas Heterojunção em Bicamada e Heterojunção de Volume, Tese Doutorado. (2014) 113–118.
- [184] L. Benatto, Simulação do Processo Óptico em Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos na Estrutura Heterojunção em Bicamada, Dissertação de Mestrado, (2015).
- [185] L.A.A. Pettersson, L.S. Roman, O. Inganäs, Modeling photocurrent action spectra of photovoltaic devices based on organic thin films, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 487–496.
- [186] S.E. Shaheen, C.J. Brabec, N.S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J.C. Hummelen, 2.5% Efficient Organic Plastic Solar Cells, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 841–843.
- [187] C.D. Canestraro, Dispositivos Fotovoltaicos Orgânicos: Estudo de Camadas Ativas e Eletrodos, Tese Doutorado. (2010).
- [188] S.-S. Sun, N.S. Sariciftci, *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*, CRC Press is an imprint of Taylor & Francis Group, International Standard Book, 2005.
- [189] R. Pariser, R.G. Parr, A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic structure of complex unsaturated molecules. I, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 466–471.
- [190] R. Pariser, R.G. Parr, A semi-empirical theory of the electronic spectra and electronic

- structure of complex unsaturated molecules. II, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 767–776.
- [191] I.N. Levine, *Quantum Chemistry, Fifth Edition*, Brooklyn College, City University of New York, Prentice Hall, 1999.
- [192] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*, New York, Dover Publications, 1996.
- [193] M. Born, Volumen und Hydratationswärme der Ionen, *Zeitschrift Für Phys.* 1 (1920) 45–48.
- [194] J. Tomasi, B. Mennucci, R. Cammi, Quantum mechanical continuum solvation models, *Chem. Rev.* 105 (2005) 2999–3094.
- [195] B. Mennucci, Polarizable continuum model, *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* 2 (2012) 386–404.